

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

LUMA DE OLIVEIRA

**ENVELHECIMENTO DE FILMES COMESTÍVEIS ATIVOS:  
NANOENCAPSULAÇÃO DO CARVACROL NA MATRIZ GELATINA/AMIDO DE  
MANDIOCA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

FRANCISCO BELTRÃO

2019

**LUMA DE OLIVEIRA**

**ENVELHECIMENTO DE FILMES COMESTÍVEIS ATIVOS:  
NANOENCAPSULAÇÃO DO CARVACROL NA MATRIZ GELATINA/AMIDO DE  
MANDIOCA**

Proposta para Trabalho de Conclusão de Curso de Curso em Engenharia Química, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Departamento Acadêmico de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula Romio;

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Larissa Canhadas Bertan.

**FRANCISCO BELTRÃO**

2019

**LUMA DE OLIVEIRA**

**ENVELHECIMENTO DE FILMES COMESTÍVEIS ATIVOS:  
NANOENCAPSULAÇÃO DO CARVACROL NA MATRIZ GELATINA/AMIDO DE  
MANDIOCA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Francisco Beltrão, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula Romio  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Alexandre da Trindade Alfaro  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Larissa Canhadas Bertan  
Universidade Federal da Fronteira Sul

Francisco Beltrão, 4 de julho de 2019.

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus, por me conceder força, saúde, sabedoria, calma e discernimento para a realização de mais uma conquista. Além disso agradeço a ele por ter colocado tantas pessoas maravilhosas em meu caminho que me ajudaram a superar todos os obstáculos.

Aos meus pais, Alice e Vilmar por me apoiarem em todos os momentos da minha vida e por me darem a oportunidade de realizar meu sonho. Agradeço a eles também pela educação fornecida e o constante incentivo e amor proporcionado. Sem eles nada disso seria possível.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná- campus Francisco Beltrão e todos os professores e servidores pela oportunidade de um ensino de qualidade e a estrutura proporcionada para a realização dos experimentos e caracterização dos mesmos.

Agradeço a minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula Romio pela paciência e ensinamentos concedidos desde o segundo período da faculdade, através da iniciação científica e agora com orientadora do TCC. Gratifico também a minha coorientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Larissa Canhadas Bertan pelo suporte e contribuição com ideias, além disso pelas correções dos trabalhos ao longo desse período de tempo e também a Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Iredé Angela Lucini Dalmolin que auxiliou durante todo o período do TCC 1 e 2 no que fosse preciso.

Ao restante da minha família, meus amigos, colegas e meu namorado por estarem ao meu lado e me incentivarem na minha formação. Todos que de um modo geral estiveram comigo e me auxiliaram nessa fase da minha vida.

## RESUMO

OLIVEIRA, Luma. Envelhecimento de filmes comestíveis ativos: nanoencapsulação do carvacrol na matriz gelatina/amido de mandioca. 2019. 71 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Curso Superior de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2019.

Embalagens produzidas a partir de biopolímeros, com proteínas e amido tornaram-se alvo de pesquisas e se apresentam como alternativas sustentáveis na substituição parcial ou total dos derivados de petróleo. Assim sendo, este trabalho consiste em apresentar uma alternativa ambientalmente correta para embalagens de alimentos com a utilização de biopolímeros naturais como a gelatina e o amido de mandioca e incorporação de diferentes concentrações de um agente ativo (carvacrol), que tem a função de inibir o crescimento de microrganismos na superfície dos alimentos, e aumentar a vida útil de prateleira dos mesmos. O método de casting foi utilizado na formulação dos filmes compostos e após foi feita a incorporação do antimicrobiano escolhido. Com o intuito de avaliar a estrutura da embalagem durante o período de 150 dias, após a realização do filme composto, estes foram caracterizados com análises de propriedades mecânicas (Elongação e Tensão na ruptura), térmicas (TG e DSC), espessura, solubilidade, umidade, permeação ao vapor d'água, opacidade, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho. Os filmes compostos obtidos apresentaram-se com baixa solubilidade em água, permeação d'água e umidade. Além disso, estes tiveram características translúcidas que varia com a quantidade de óleo adicionada, ou seja, quanto maior a quantidade de óleo mais opaco se torna o filme composto. Já as propriedades mecânicas de alongação e tensão na ruptura sofreram mudanças com o tempo e com a quantidade de óleo. A primeira teve um considerável aumento nos dois aspectos, enquanto que na segunda ocorreu o contrário. Na análise de TGA do filme composto pôde-se notar a porcentagem de perda de umidade para ambos os filmes analisados, além das temperaturas de degradação da matriz biopolimérica e do composto antimicrobiano, também foi verificado que não houve alteração das temperaturas com o tempo de armazenamento. Já na análise térmica de DSC identificou-se as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_f$ ) na qual os filmes compostos têm mudança de estado pela aplicação de fluxo de calor, verificou-se também a degradação do composto antimicrobiano carvacrol em temperatura similar a encontrado no TGA ( $200^\circ\text{C}$ ), assim confirmando que os filmes obtidos no presente estudo são resistentes a temperatura. Na espectroscopia de infravermelho foi possível identificar a presença do carvacrol em diferentes quantidades nos filmes analisados, em determinado pico de comprimento de onda, além disso no tempo de 150 dias de armazenamento esse pico continuou aparecendo, indicando assim que o filme composto a ser usado como embalagem antimicrobiana ainda apresenta seu composto principal responsável pelo aumento de vida de prateleira do produto a ser embalado. Nessa mesma análise também foi possível reconhecer a presença dos biopolímeros (gelatina e amido de mandioca) utilizados na matriz no filme e comprovar a formação de uma blenda polimérica. Conclui-se então que os filmes compostos podem ser aplicados como embalagens alimentícias e que mantêm sua estrutura e propriedade antimicrobiana durante o período de tempo de 150 dias.

**Palavras-chave:** Polímeros. Filme Composto. Antimicrobiano: Carvacrol. Gelatina. Amido de Mandioca. Biodegradabilidade.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, Luma. Aging of active edible films: nanoencapsulation of carvacrol in the gelatin / cassava starch matrix. 2019. 71 f. Monograph (Project Course Conclusion) - Graduation in Chemical Engineering, Federal University of Technology - Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

Packaging made from biopolymers containing protein and starch has been the subject of research, and has proven to be sustainable alternatives for partial or total replacement of petroleum derivatives. Therefore, this work consists in presenting an environmentally correct alternative for food packaging with the use of natural biopolymers such as gelatine and cassava starch. In addition, this package has an active agent (carvacrol), added in different concentrations, which has the function of inhibiting the growth of microorganisms on the food surface, thus increasing its shelf life. The casting method was used in the formulation of the composite films and after the incorporation of the chosen antimicrobial was made. In order to evaluate the structure of the packaging during the 150 days period, after the composite film, the films were characterized by mechanical properties (Elongation and tensile at break), thermal (TG and DSC), thickness, solubility, moisture, water vapor permeability, opacity, scanning electron microscopy and spectroscopy infrared. The composite films obtained presented low solubility in water, water permeation and humidity. In addition, the films had translucent characteristics that vary with the amount of oil added, that is, the larger the amount of oil the opaquer the composite film becomes. However, these features were not dramatically affected over time. However, the mechanical properties of elongation and tension at the rupture underwent changes with time and with the amount of oil. The first one had a considerable increase in both aspects, whereas in the second one the opposite occurred. In the TGA analysis of the composite film, it was possible to observe the percentage of moisture loss for both films analyzed, besides the degradation temperatures of the biopolymer matrix and the antimicrobial compound, it was also verified that these temperatures did not suffer variation as the time of storage. In the thermal analysis of DSC, the glass transition (T<sub>g</sub>) and the melt (T<sub>f</sub>) transition temperatures in which the composite films have a change of state were verified by the application of heat flux, the degradation of the antimicrobial compound carvacrol in temperature similar to that found in the TGA (200°C), thus confirming that the films obtained in the present study are temperature resistant. In infrared spectroscopy it was possible to identify the presence of carvacrol in different quantities in the analyzed films, at a certain peak of wavelength, in addition in the time of 150 days of storage this peak continued appearing, thus indicating that the composite film to be used as Antimicrobial packaging still presents its main compound responsible for the increased shelf life of the product being packaged. In this same analysis it was also possible to recognize the presence of the biopolymers (gelatine and cassava starch) used in the matrix in the film and to prove the formation of a polymer blend. It is then concluded that the composite films can be applied as food packaging and that maintain their structure and antimicrobial property during the time period of 150 days.

**Keywords:** Polymers. Composite Film. Antimicrobial: Carvacrol. Gelatine. Cassava starch. Biodegradability.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da amilose (A) e da Amilopectina (B)	18
Figura 2 – Tratamento hidrotérmico do amido	19
Figura 3- Molécula de Glicerol	21
Figura 4 – Esquema da difusão do agente microbiano	22
Figura 5 – Estrutura química de uma molécula de carvacrol	23
Figura 6 – Esquema da metodologia do filme composto	26
Figura 7 – Micrômetro digital	27
Figura 8- Texturômetro	28
Figura 9 – Colorímetro	29
Figura 10- Filmes compostos sem adição de carvacrol (FP) e com adição de 0,15 g e 1,0 g (F0,15 e F1,0 respectivamente)	31
Figura 11- Opacidade do filme composto durante o armazenamento de 150 dias	36
Figura 12- Microscopia Eletrônica de Varredura para o filme sem adição de carvacrol (FP)	37
Figura 13- Microscopia eletrônica de varredura para o filme com adição de 0,15 g de carvacrol F0,15	38
Figura 14- Microscopia eletrônica de varredura para o filme com adição de 1,0 g de carvacrol (F1,0)	39
Figura 15 – Curvas termogravimétricas dos filmes de amido de mandioca e gelatina com adição de 0 g (FP), 0,15 g (F0,15) e 1,0 g (F1,0) do antimicrobiano carvacrol	40
Figura 16- Curva termogravimétrica do filme de amido de mandioca e gelatina sem adição do antimicrobiano carvacrol (FP) nos tempos 0 e após 150 dias de armazenamento	42
Figura 17- Curva termogravimétrica do filme de amido de mandioca e gelatina com adição de 1,0 g do antimicrobiano carvacrol (F1,0) nos tempos 0 e após 150 dias de armazenamento	42
Figura 18- Curva termogravimétrica do filme de amido de mandioca e gelatina com adição de 0,15 g do antimicrobiano carvacrol (F0,15) nos tempos 0 e após 150 dias de armazenamento	43
Figura 19 – Termogramas de DSC do amido de mandioca (pó) e gelatina tipo A (pó)	44
Figura 20 - Termogramas de DSC para os filmes compostos sem adição de carvacrol	

(FP) e com adição de 0,15 g (F0,15) e 1,0 g (F1,0) de carvacrol	46
Figura 21- Termogramas de DSC para os filmes compostos sem adição de carvacrol (FP) e com adição de 0,15 g (F0,15) e 1,0 g (F1,0) de carvacrol e o composto puro	47
Figura 22 – Termogramas de DSC para o filme composto sem adição de carvacrol (FP) no tempo inicial (0 dias) e após 150 dias de armazenamento	48
Figura 23 – Termogramas e DSC para o filme composto com adição de 0,15 g de carvacrol (F0,15) no tempo inicial (0 dias) e após 150 dias de armazenamento	49
Figura 24 – Termogramas de DSC para o filme composto com adição de 0,15 g de carvacrol (F0,15) no tempo inicial (0 dias) e após 150 dias de armazenamento	50
Figura 25- Espectroscopia de infravermelho dos filmes compostos com adição de 0,15g (F0,15), 1,0g (F1,0) e sem adição de carvacrol (FP)	51
Figura 26 – Espectroscopia de infravermelho do filme composto com adição de 1,0 grama de carvacrol e sua respectiva mistura física	53
Figura 27 – Espectroscopia de infravermelho do filme composto com adição de 0,15 gramas de carvacrol e sua respectiva mistura física	54
Figura 28 – Espectroscopia de infravermelho dos filmes compostos e do composto carvacrol puro	55
Figura 29 – Espectroscopia de infravermelho do filme composto sem adição de carvacrol (FP) no tempo de 0 dias e 150 dias	56
Figura 30- Espectroscopia de infravermelho do filme composto com adição de 0,15 gramas de carvacrol no tempo de 0 dias e 150 dias	57
Figura 31- Espectroscopia de infravermelho do filme composto com adição de 1,0 grama de carvacrol no tempo de 0 dias e 150 dias	57



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Conteúdo de amilose e amilopectina de amidos naturais	18
Tabela 2 – Formulações empregadas no processamento dos filmes (quantidade em 100 mL de água)	25
Tabela 3 – Resultados de espessura obtidos para os filmes compostos	32
Tabela 4 – Resultados de alongação obtidos para os filmes compostos	32
Tabela 5 – Resultados de tensão na ruptura obtidos para os filmes compostos	32
Tabela 6 – Resultados de solubilidade obtidos para os filmes compostos	33
Tabela 7 - Resultados de umidade obtidos para os filmes compostos	34
Tabela 8 – Resultados de permeabilidade ao vapor d'água para os filmes compostos	34

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
1.1	OBJETIVOS	14
1.1.1	Objetivo Geral	14
1.1.2	Objetivos Específicos	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>16</b>
2.1	EMBALAGENS ATIVAS	16
2.2	POLÍMEROS NATURAIS UTILIZADOS NA ELABORAÇÃO DAS EMBALAGENS ATIVAS	17
2.2.1	Amido	17
2.2.2	Gelatina	19
2.3	PLASTIFICANTES	20
2.4	AGENTES ANTIMICROBIANOS	21
2.4.1	Carvacrol	22
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>25</b>
3.1	MATERIAIS	25
3.2	ELABORAÇÃO DOS FILMES COMPOSTOS	25
3.3	ENVELHECIMENTO DO FILME COMPOSTO	26
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES COMPOSTOS	26
3.4.1	Espessura	26
3.4.2	Propriedades Mecânicas	27
3.4.3	Solubilidade em Água (SOL) e Umidade (UR)	28
3.4.4	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)	28
3.4.5	Opacidade (OPA)	29
3.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
3.4.7	Análises Térmicas	30
3.4.7.1	Análise Termogravimétrica (TG)	30
3.4.7.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	30
3.4.8	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	30
3.4.9	Análise Estatística	30
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>31</b>
4.1	PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS FILMES COMPOSTOS	31
4.2	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS FILMES COMPOSTOS	33

4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	37
4.4	ANÁLISES TÉRMICAS	39
4.4.1	Análise Termogravimétrica (TG)	39
4.4.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	43
4.5	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)	50
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>59</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>61</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O impacto ambiental do uso de materiais sintéticos, na forma de plásticos, tem estimulado o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de fontes naturais renováveis (AIDER, 2010). Os polímeros formados por hidrocarbonetos são resistentes ao ataque químico e biológico, assegurando longevidade e outras propriedades mantidas por longos períodos de tempo. Por esse motivo, nos últimos anos houve um aumento no interesse pelo desenvolvimento de embalagens biodegradáveis oriundas de recursos naturais, especialmente na área de filmes flexíveis. Assim, os plásticos biodegradáveis são embalagens no qual sua degradação resulta da ação direta de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas, de ocorrência natural no meio (ASTM D883-12, 2015).

A elaboração de embalagens a partir de polímeros naturais como amido, gomas e proteínas encontra-se aliada às tendências ecológicas de produção de materiais, uma vez que os biopolímeros apresentam alta biodegradabilidade nas condições ambientais, são obtidos de fontes renováveis e apresentam baixos valores de comercialização comparados aos polímeros biodegradáveis sintéticos. Desta forma, os filmes obtidos a partir de biopolímeros podem compor um sistema de embalagens, ou serem adicionados em formulações contendo polímeros sintéticos para diminuir custos e aumentar a disponibilidade dos materiais biodegradáveis para aplicações comerciais (BRANDELERO; DE ALMEIDA; ALFARO, 2015)

Um dos biopolímeros mais estudados para a elaboração de filmes comestíveis, devido à abundância e baixo custo, é o amido de mandioca, polissacarídeo biodegradável, renovável e atóxico. Além disso, este possui a capacidade de formação de películas da amilose, a qual apresenta estrutura linear adequada, porém, por ser uma cobertura hidrofílica, tem limitações quanto às propriedades mecânicas e de barreira. Para sanar tais limitações, uma alternativa é a incorporação de hidrocolóides como as proteínas. Os filmes a base de proteínas são mais resistentes e menos permeáveis ao vapor de água do que aqueles desenvolvidos com carboidratos. Estudos demonstraram que os filmes formados a partir de misturas de biopolímeros tem propriedades mecânicas e de barreira superiores àquelas de filmes obtidos utilizando apenas um polímero (BRANDELERO; DE ALMEIDA; ALFARO, 2015; TANG; ALAVI, 2011).

A incorporação de substâncias antimicrobianas em embalagens alimentícias

representa um caminho promissor na síntese de embalagens ativas, pela aplicação de materiais que possam controlar o crescimento de microrganismos indesejáveis sobre a superfície de alimentos (FORTUNATI, *et al.* 2012). Além disso, através dela pode-se obter maior controle nas condições de armazenamento, como também contribuir para a melhoria da qualidade e para o aumento da vida de prateleira em relação às embalagens tradicionais (ADAY *et al.*, 2015).

Neste contexto, o carvacrol, componente majoritário do óleo essencial de orégano, vem demonstrando grande potencial no controle da incidência de microrganismos indesejáveis na superfície de alimentos (PALOU *et al.*, 2016), sendo investigado no mundo todo. Além disso, o carvacrol é considerado um aditivo natural que vem recebendo o *status* de GRAS (*Generally Recognized as Safe*) e desde que não exceda 50 mg/Kg de alimento é seguro para o consumo humano (WHO, 2017). Atividade antioxidante, antibacteriana e antifúngica já foram atribuídas, estudadas e discutidas para o carvacrol em diferentes trabalhos (CAN BASER, 2008; MASTELIĆ *et al.*, 2008). Desta forma, as características inerentes ao carvacrol são de suma importância pois possibilitam sua incorporação em embalagens ativas. Além disso, este composto limita a transferência do vapor de água através do filme, melhorando suas propriedades de natureza hidrofílica e reduzindo a hidrofobicidade da embalagem. Estudos relatam que a incorporação de carvacrol em alguns polímeros, produziram filmes ativos que apresentaram atividade antifúngica (TASTAN *et al.*, 2016). Os óleos essenciais têm baixa solubilidade em água, o que limita sua dispersão em produtos à base de água. Assim, nanoemulsões estão sendo cada vez mais utilizadas para encapsular, prolongar e liberar compostos lipofílicos para alimentos (BHARGAVA *et al.*, 2015).

Os filmes ativos são capazes de biodegradar após a eliminação, no entanto suas propriedades devem permanecer estáveis durante sua vida útil, armazenamento, e uso pretendido. Assim sendo, o envelhecimento pode ser entendido como uma lenta reorganização das cadeias poliméricas, em que o volume livre e sua distribuição variam com o tempo por causa da mudança na densidade de empacotamento e espaço intersticial entre as cadeias (RANGANATHAIAH; RAMANI; RAMACHANDRA, 2002). Esses processos afetam diretamente os aspectos físicos e mecânicos dos materiais e em alguns casos, o envelhecimento também pode causar a migração do plastificante e do agente ativo da matriz polimérica do filme, levando a materiais mais rígidos e menos flexíveis (MOREL *et al.*, 2000). A função do agente ativo é migrar da

embalagem para o alimento, podendo modificar a estrutura do filme ao longo do tempo, indicando assim uma liberação controlada do mesmo.

Entretanto os plásticos comuns, provenientes do petróleo, são facilitadores do cotidiano devido a seu baixo custo, processamento facilitado, elevada aplicabilidade e durabilidade. Devido ao seu descarte praticamente instantâneo após o uso em alguns casos, tornou-se um grande problema o seu destino final, pois os plásticos sintéticos não são biodegradáveis e são responsáveis por grande parte de resíduos que se acumulam na natureza (CEDROLA, 2009). Com o intuito de minimizar este problema, propõem-se a aplicação de biopolímeros, que são plásticos fabricados a partir de fontes renováveis em seu ciclo de vida, onde a biodegradação destes materiais é facilitada.

Além disso as tendências à substituição de materiais que causam danos ao meio ambiente, atualmente vêm crescendo, e com elas o desenvolvimento de embalagens com compostos biodegradáveis e ativos que atuam como barreira à agentes externos e ainda mantém a qualidade microbiológica e sensorial dos alimentos. Inserido neste contexto, o presente trabalho visa a substituição total ou parcial dos polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis em embalagens comestíveis com adição de composto ativo, aumentando assim a vida útil do alimento sem causar danos ao meio ambiente.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Elaborar, caracterizar e avaliar o efeito do envelhecimento de filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e gelatina com a incorporação de nanogotículas de carvacrol.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Elaborar filmes compostos de amido de mandioca e gelatina plastificados com glicerol, pela técnica de *casting*;

- Encapsular o antimicrobiano carvacrol nas concentrações de 0,15 g e 1,0 g na matriz biopolimérica para o aumento de vida útil do produto;
- Analisar o efeito do tempo de armazenamento em um período de 150 dias com umidade e temperatura controlada, por meio de caracterizações: mecânicas (porcentagem de alongação e resistência à tração), espessura, permeabilidade ao vapor de água, solubilidade em água, umidade, opacidade, análise térmica (TG e DSC), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e morfológica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 EMBALAGENS ATIVAS

O uso de embalagens para prolongar o armazenamento dos alimentos não constitui uma prática recente. Povos antigos descobriram a necessidade de estocar o alimento e mantê-lo em condições adequadas até o momento do consumo. (CARDOSO *et al.*, 2011). Por definição, embalagem convencional é um recipiente ou envoltura que armazena produtos temporariamente e serve, principalmente, para agrupar unidades de um produto, com vista a sua manipulação, transporte ou armazenamento (SILVA; E. 2011).

Contudo, as embalagens convencionais estão perdendo espaço para as embalagens “ativas”. Estas embalagens influenciam ativamente no produto e possuem agentes aditivos que interagem com o produto de forma desejável, tendo como propósito proteger, prolongar a vida de prateleira, preservar as propriedades sensoriais (aparência, aroma, consistência, textura e *flavor*), além de manter a qualidade, a integridade do produto e garantir a segurança do alimento (SUPPAKUL *et al.*, 2003). Esse tipo de tecnologia tem sido utilizado em uma variedade de produtos, como pães, biscoitos, bolos, pizzas, massas frescas, queijos, carnes, frutas, entre outros.

Cada um desses produtos tem mecanismos diferentes de deterioração, sendo necessário ter conhecimento específico para que se possa selecionar a embalagem ativa adequada (FACHINELLO; TIBOLA, 2012).

Nos últimos anos tem se destacado o desenvolvimento de embalagens com atividades antimicrobianas. A tecnologia baseia-se no fato de que, na maioria dos alimentos sólidos e semissólidos, o crescimento microbiano é superficial, daí a necessidade de um intenso contato entre o produto e o agente antimicrobiano (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2004). Os materiais de embalagem produzidos com biopolímeros são excelentes veículos para a incorporação de uma grande variedade de aditivos, tais como antioxidantes, agentes antifúngicos, agentes antimicrobianos, cores e outros nutrientes (JAMSHIDIAN *et al.*, 2012). Por esse motivo, a utilização de filmes poliméricos incorporados de ativos com potencial antimicrobiano está sendo amplamente utilizados como embalagens, pois permite uma migração mais lenta dos agentes a partir do material de embalagem para a superfície do produto, auxiliando



na manutenção das concentrações do antimicrobiano por mais tempo (QUINTAVALLA; VICINI, 2002).

No trabalho de Ramos *et al.*, (2012) o carvacrol e o timol foram identificados com alto potencial para serem usados como aditivos ativos em filmes de prolipropileno (PP) para aplicações de embalagens de alimentos. Isso se deve ao fato destes compostos possuírem liberação antimicrobiana controlada e também pela possibilidade de substituir os antioxidantes sintéticos comuns. Além disso, Peretto *et al.*, (2014) analisaram a liberação controlada de antimicrobianos (carvacrol e cinamato de metila) nos filmes comestíveis aplicados como recobrimento dos morangos. Seus resultados mostraram que tanto o carvacrol quanto o cinamato de metila, quando liberados, estenderam a prateleira de morango, o que atrasou a deterioração da fruta e melhorou os atributos relacionados à qualidade da fruta. Já Tastan *et al.*, (2016) analisaram a atividade antimicrobiana do carvacrol nanoencapsulado em filmes de quitosana modificada. Seus resultados foram satisfatórios e o carvacrol maximizou a atividade antimicrobiana frente a dois modelos de microrganismo: *E. coli* e *L. innocua*.

## 2.2 POLÍMEROS NATURAIS UTILIZADOS NA ELABORAÇÃO DAS EMBALAGENS ATIVAS

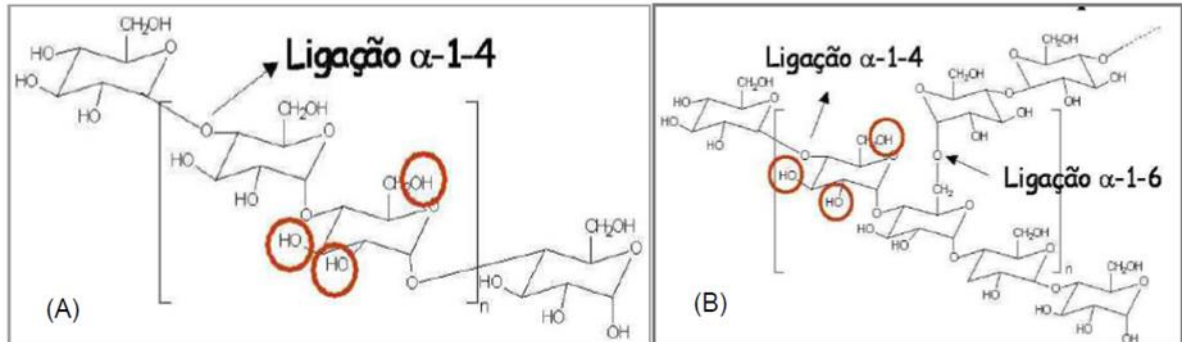
### 2.2.1 Amido

O amido é o polissacarídeo de reserva dos vegetais e está armazenado sob a forma de grânulos que apresentam um certo grau de organização molecular, o que confere aos mesmos um caráter parcialmente cristalino, ou semicristalino, com graus de cristalinidade que variam de 20 a 45 % (YOUNG, 1984 apud MALI; GROSSMANN; YAMASHITA; 2010).

É formado por dois tipos de polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, com estruturas e funcionalidade diferentes. A amilose é um polímero linear composto por unidades de D-glicose ligadas por ligações  $\alpha$ - (1 $\rightarrow$ 4), com grau de polimerização de 200 a 3000, dependendo da fonte do amido. A amilopectina é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações  $\alpha$ - (1 $\rightarrow$ 4) e ramificações em  $\alpha$ - (1 $\rightarrow$ 6) (ELLIS *et al.*, 1998). Variações nas proporções entre estes componentes e em suas estruturas e propriedades podem resultar em

grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais muito diferentes, que podem afetar as suas aplicações industriais. A estrutura química dos polímeros que compõe o amido está ilustrada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura química da amilose (A) e da Amilopectina (B)



Fonte: CORRADINI *et al.* (2007).

As características desses polímeros contidos no amido fazem com que se defina as propriedades funcionais dos mesmos, relacionadas, por exemplo a absorção de água, gelatinização, retrogradação (BEDIN, 2014). Por isso é interessante ter o conhecimento da porcentagem de amilose e amilopectina do amido de interesse (Tabela 1).

Tabela 1 – Conteúdo de amilose e amilopectina de amidos naturais

Fonte Vegetal	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	28	72
Batata	18-20	80-82
Arroz	30	70
Mandioca	14-18	82-86

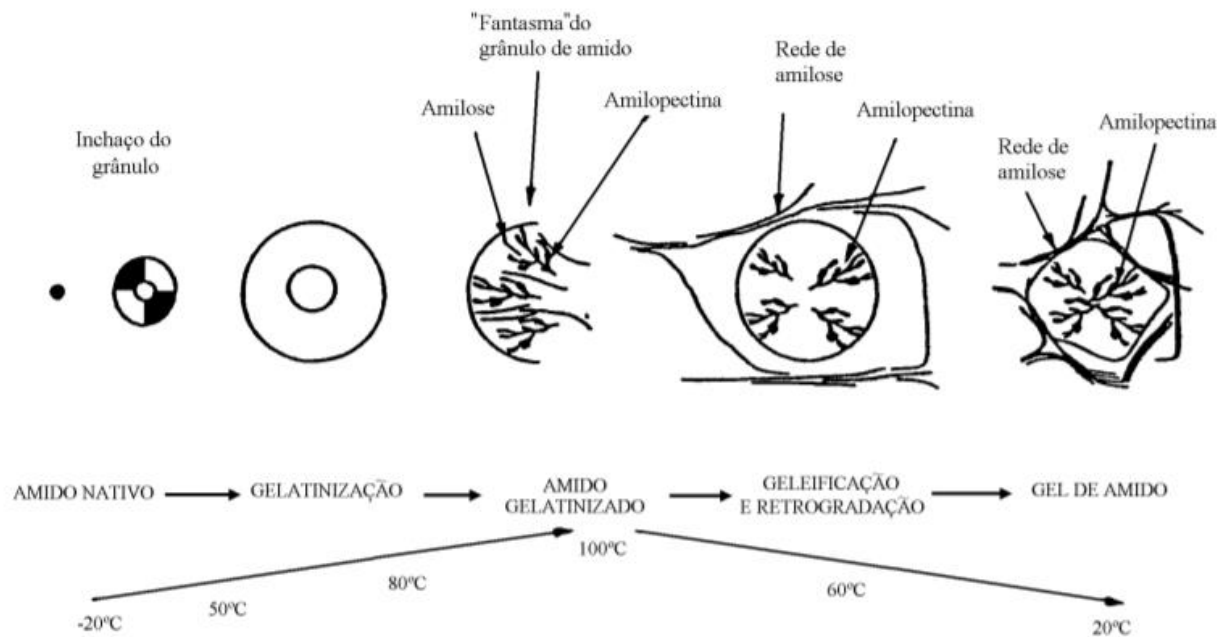
Fonte: CORRADINI *et al.* (2007).

A formação de embalagens comestíveis e biodegradáveis formadas pelo amido são baseadas nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes.

Para a formação de géis, primeiramente ocorre a gelatinização, ou seja, aquecimento dos grânulos de amidos em excesso de água. A estrutura cristalina então é rompida e as moléculas de água se unem por pontes de hidrogênio aos grupos hidroxila expostos da amilose e da amilopectina, o que causa um aumento do inchaço e da solubilidade dos grânulos (LÓPEZ-DE-DICASTILLO *et al.*, 2012). Porém, géis de amido formados durante a gelatinização não são estáveis e necessitam de esfriamento por armazenamento para produzir diferentes

transformações estruturais que, em seu conjunto, se definem como retrogradação (SERRANO; FRANCO, 2005; YU L, DEAN K, 2006). A retrogradação do amido é um processo que ocorre quando as moléculas se reassociam e formam uma estrutura ordenada durante o armazenamento. Sob condições favoráveis, uma ordem cristalina aparece e ocorre a separação de fases. Durante essa reassociação, há liberação de água, processo que recebe o nome de sinerese (CORRADINI *et al.*, 2007; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008), como representado na Figura 2.

Figura 2 – Tratamento hidrotérmico do amido



Fonte: Vicentini (2003).

### 2.2.2 Gelatina

A gelatina é uma proteína animal, solúvel em água e resultante da hidrólise ácida ou básica do colágeno (POPPE, 1987), cujas propriedades (distribuição de massa molecular, estrutura e composição em sub-unidades) dependem do processo de obtenção e da matéria-prima (BERTAN, 2008). Apresenta a propriedade de formar géis termo-reversíveis após ser aquecida, solubilizada e resfriada. O mecanismo de formação envolve interligações iônicas entre grupos amino e carboxil dos aminoácidos, com a ajuda de pontes de hidrogênio (HAN; GENNADIOS, 2005). O colágeno é caracterizado por um alto conteúdo de glicina, prolina e hidroxiprolina,

onde os dois últimos representam de 13 a 15 % dos aminoácidos totais.

Basicamente, existem dois tipos de gelatinas: gelatina tipo A e gelatina tipo B, as quais diferem quanto ao tipo de preparação. Gelatina tipo A recebe pré-tratamento ácido antes da desnaturação térmica, obtendo um ponto isoelétrico (pI) entre 7 e 9; enquanto que a gelatina tipo B recebe pré-tratamento alcalino, obtendo um pI entre 4,6 a 5,2 (GENNADIOS *et al.*, 1994).

Uma grande característica da gelatina é que ela tem capacidade de formar filmes flexíveis, pois é um hidrocoloide extremamente versátil. É atualmente o mais utilizado, pois possui propriedades funcionais interessante (MALI *et al.*, 2005). Filmes à base de gelatina são visualmente transparentes, de fácil manuseio e possuem valores elevados de resistência à tração (DAVANÇO, 2006). Além disso, a gelatina no Brasil é produzida em abundância, a baixo custo e com propriedades funcionais adequadas para a fabricação de biofilmes (FAKHOURI *et al.*, 2007).

Segundo Friedrich (2017), revestimentos comestíveis com gelatina reduzem a migração de oxigênio, umidade e óleo ou podem carrear agentes antioxidantes ou antimicrobianos.

### 2.3 PLASTIFICANTES

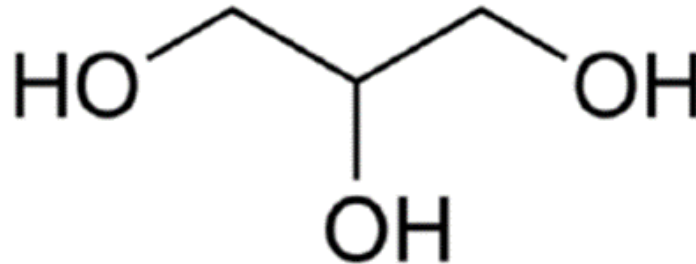
O plastificante é uma molécula pequena de baixa volatilidade, e de natureza química similar à do polímero usado na constituição do filme (FRIEDRICH, 2017). Segundo Mchugh e Krochta (1994) o plastificante, quando adicionado à matriz polimérica, causa mudanças em suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Desta forma, eles são responsáveis por alterar a flexibilidade dos filmes devido a habilidade em reduzir as pontes de hidrogênio entre as cadeias dos polímeros e interferir no espaço molecular (MARAN *et al.*, 2013).

Os plastificantes mais utilizados são mono, di e oligossacarídeos (geralmente xaropes de glicose ou de glicose-frutose, mel), polióis (glicerol e derivados, polietilenoglicol), lipídeos e derivados (ácidos graxos, monoglicerídeos e seus ésteres, acetoglicéridos, fosfolipídios e outros emulsionantes) (DE BONA, 2007). No entanto, os plastificantes indicados para serem empregados em filmes de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, sendo materiais que interagem com as cadeias de amido por meio de pontes de hidrogênio (MALHERBI, 2018).

A Figura 3 mostra a molécula de glicerol (1,2,3-propanotriol), um álcool

simples, sendo este um dos mais utilizados para obtenção de filmes comestíveis (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004).

Figura 3- Molécula de Glicerol



Fonte: Tang; Alavi; Herald, (2008).

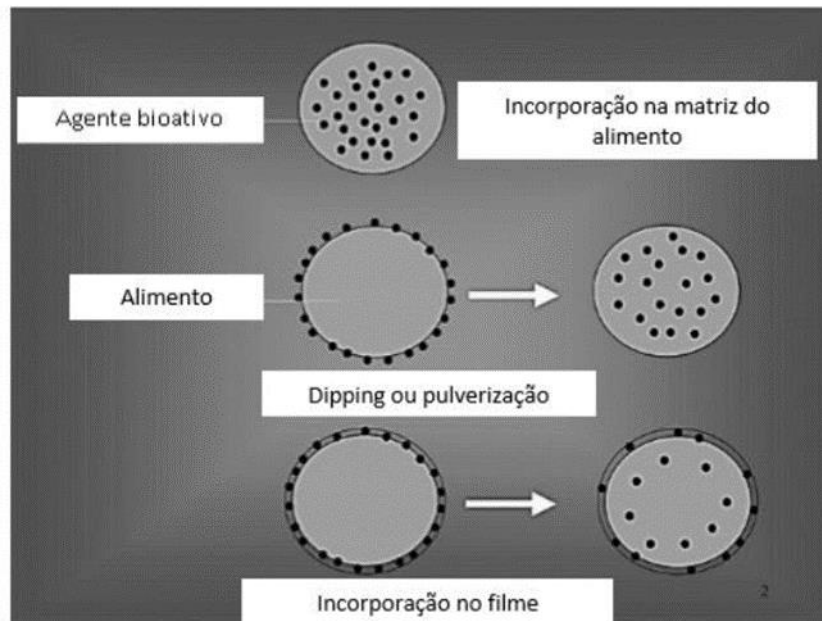
## 2.4 AGENTES ANTIMICROBIANOS

Fungicidas e conservantes sintéticos são o principal meio de controle de doenças e deterioração em frutas e hortaliças. No entanto, o uso desses compostos tem sido cada vez mais restrito devido ao potencial carcinogênico, toxicidade residual, longos períodos de degradação, além da poluição ambiental (UNNIKRISHNAN, 2002). Desta forma, a incorporação de compostos oriundos de fontes naturais para o controle do crescimento de micro-organismos indesejáveis na superfície de alimentos é uma alternativa promissora, e vem sendo investigada pelo mundo todo.

Os óleos essenciais são amplamente utilizados devido às suas características medicinais como a atividade antioxidante, anti-inflamatória ou antimicrobiana. Estas propriedades dos óleos devem-se, sobretudo à presença de classes de compostos como os terpenos alifáticos, éteres e hidrocarbonetos de terpenos aromáticos (SOUSA, 2012). Atualmente, a nanoencapsulação de óleos essenciais permite evitar a instabilidade química criada por fatores externos como luz, umidade, etc., e, além disso, evita a perda de compostos voláteis, assim produzindo um novo aditivo para a indústria de alimentos.

Segundo Friedrich (2017), os filmes ativos podem liberar o agente antimicrobiano para a superfície do alimento através de evaporação no "headspace" (substâncias voláteis) ou migrar para dentro do alimento por difusão (Figura 4).

Figura 4 – Esquema da difusão do agente microbiano



Fonte: Friedrich (2017).

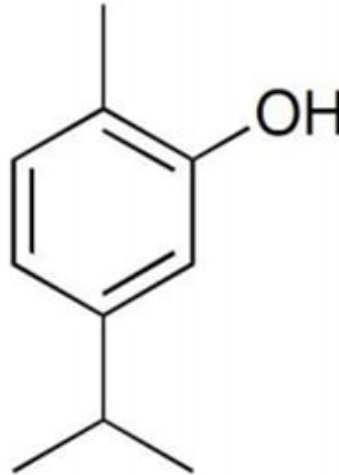
Alguns fatores podem afetar a efetividade da embalagem antimicrobiana, como as características do antimicrobiano (solubilidade e tamanho da molécula) e do alimento, condições de estocagem e distribuição (tempo e temperatura), método de preparo do filme (extrusão ou casting) e interação entre antimicrobiano e polímero (COLLA; SOBRAL; MENEGALLI, 2006; PELAYO; EBELER; KADER, 2003).

#### 2.4.1 Carvacrol

O carvacrol (2-metil-5-(1-metiletil)fenol) (Figura 5), possui fórmula química  $C_{10}H_{14}O$  e peso molecular de 150,22 g/mol, é um composto fenólico e apresenta-se como o componente majoritário do óleo essencial de orégano (VALERO; SALMERO, 2003).

Azeredo *et al.*, (2011) avaliaram a composição química do óleo essencial de orégano (*Origanum vulgare L.*) e encontraram 16 compostos em quantidade superior a 0,1 g/100 g de massa total do óleo, sendo o carvacrol (66,9 g/100 g) o de maior representatividade, podendo assim ser o principal responsável pela destacável atividade antimicrobiana de tal produto.

Figura 5 – Estrutura química de uma molécula de carvacrol



Fonte: BAKKALI *et al.* (2008).

A encapsulação do óleo de orégano em biopolímeros está sendo amplamente investigada, a fim de minimizar a sua instabilidade e volatilização. Neste caso, a encapsulação, possibilita a dispersão do carvacrol, de natureza hidrofóbica, na solução filmogênica na presença de um surfactante e um co-estabilizador apropriado, para formar as gotículas de estáveis de óleo na fase aquosa (ACEVEDO-FANI *et al.*, 2015).

Os surfactantes são agentes que possuem atividade superficial, tendo um grupo em sua molécula classificado como liofóbico (“cabeça”), devido a sua pouca atração pelo solvente e, um grupo liofílico (“cauda”), assim chamado por apresentar forte atração pelo solvente (MEI *et al.*, 1998). O balanço entre os dois grupos (hidrofílico e hidrofóbico) governa a funcionalidade do surfactante na interface entre dois líquidos imiscíveis e podem, portanto, ser incorporados à produção de filmes biodegradáveis para reduzir a tensão superficial da solução e aumentar a adesão do mesmo, ao mesmo tempo em que pode influenciar as propriedades funcionais dos filmes formados (RODRÍGUEZ *et al.*, 2006).

O co-estabilizador ou hidrófobo é responsável por prevenir o sistema da degradação difusional e da coalescência das gotas de óleo, garantindo, portanto, uma nanoemulsão estável (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2008). Nesse trabalho, o co-estabilizador utilizado foi o Miglyol® 812, que é uma mistura de triacilgliceróis; ácido caprílico (50-65%) e ácido cáprico. Este composto é biocompatível, biodegradável e proveniente de fonte renovável (óleo de coco), sendo frequentemente utilizado para dissolver drogas hidrofóbicas, obtendo assim uma formulação apropriada para

aplicação oral. Por ser altamente hidrofóbico, é adequado para atuar como hidrófobo, reduzindo a degradação difusional das gotas de carvacrol.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Para a preparação dos filmes compostos, fez-se uso do amido de mandioca (ATP), adquirido da Pinduca Alimentos (amido de mandioca PL, Araruna-PR, Brasil), da gelatina tipo A (GEL) do fabricante Gelita (Brasil, LTDA). O plastificante glicerol (GLI) utilizado foi adquirido com grau analítico (Synth) com 99% de pureza e o sorbitol (SOR) do fabricante VETEC, também com grau de pureza de 99 %. Como composto ativo foi o Carvacrol (CA) adquirido da Sigma-Aldrich (Brasil, LTDA) grau de pureza > 98% e peso molecular 150,22 g/mol. Foi utilizado como co-estabilizador o Miglyol 812 (Sasol Germany, GmbH). Como biosurfactante foi utilizada a lecitina (Alfa Aesar) e o Tween 80 (Dinâmica).

#### 3.2 ELABORAÇÃO DOS FILMES COMPOSTOS

Os filmes compostos de gelatina e amido de mandioca com a incorporação de carvacrol na matriz biopolimérica foram elaborados de acordo com a formulação, pré-estabelecida no trabalho de ROMIO *et al*, (2017), descrita na Tabela 2. Os filmes foram sintetizados pela técnica de *casting*, e a nanoemulsão do carvacrol foi produzida com auxílio do Ultra Turrax D500 (DragonLab, China) juntamente com o Miglyol® 812 e a lecitina (20% lecitina em relação ao Miglyol® 812+carvacrol). A secagem foi efetuada em estufa durante 24 horas à 25°C.

Tabela 2 – Formulações empregadas no processamento dos filmes (quantidade em 100 mL de água)

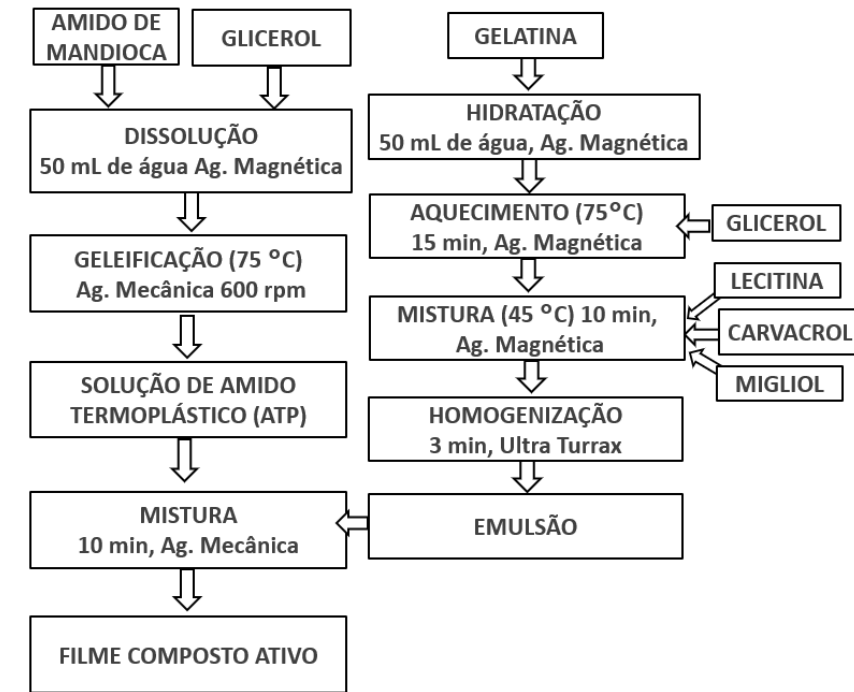
Formulação	ATP (g)	Gelatina (g)	Glicerol (g)	CA (g)	Miglyol®812 (g)
<b>FP</b>	1,50	2,50	0,40	-	-
<b>F0,15</b>	1,50	2,50	0,40	0,15	0,15
<b>F1,0</b>	1,50	2,50	0,40	1,00	1,00

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: ATP (amido termoplástico), CA (carvacrol), FP (Filme padrão/ sem adição de CA), F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA) e F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA).

O esquema da elaboração do filme composto está representado na Figura 6.

Figura 6 – Esquema da metodologia do filme composto



Fonte: Autoria própria (2019).

### 3.3 ENVELHECIMENTO DO FILME COMPOSTO

Para a análise do envelhecimento dos filmes compostos, estes foram acondicionados em temperatura de 25°C e 75 % de umidade relativa durante o período de tempo de 150 dias.

As análises de caracterização foram realizadas nessas condições, e são elas: espessura, porcentagem de alongação (ELO), resistência à tração (TR), solubilidade em água (SOL), umidade (UR), permeação do vapor de água (PVA) e opacidade (OPA) nos dias 0, 30, 90, 120 e 150. Já as análises termogravimétricas (TGA), Calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) no início e fim do estudo. A partir destas análises foi possível identificar perdas de estrutura e propriedades das embalagens ativas, bem como a difusão ou degradação do composto ativo.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES COMPOSTOS

#### 3.4.1 Espessura

As espessuras dos filmes compostos foram determinadas em triplicata com auxílio de um micrômetro digital (resolução 0,001 mm) marca INSIZE (Modelo 0-025 X) representado na Figura 7, com uma média de dez pontos aleatórios no filme.

Figura 7 – Micrômetro digital



Fonte: Autoria Própria (2019).

#### 3.4.2 Propriedades Mecânicas

A resistência à tração (RT) e porcentagem de alongação na ruptura (ELO) foram determinadas utilizando-se o Texturômetro TA.XT2 (Stable Micro System, Hasleme, Inglaterra) apresentado na Figura 8, operado de acordo com o método padrão ASTM D 882-12 (2012). Os filmes estavam acondicionados em umidade relativa de 75 % antes das análises, a separação inicial das garras e a velocidade do probe foi de 50 mm e 1 mm/s, respectivamente. Foram realizadas em média doze repetições.

Figura 8- Texturômetro



Fonte: Autoria Própria (2019).

### 3.4.3 Solubilidade em Água (SOL) e Umidade (UR)

A solubilidade em água dos filmes compostos foi determinada segundo o método proposto por Gontard *et al.* (1994), porém os filmes analisados foram acondicionados a umidade relativa de 75 %. As amostras foram preparadas em triplicata, sendo recortadas em discos de 5 cm de diâmetro. A massa seca inicial dos filmes foi obtida após secagem em estufa à temperatura de 105° C por 24 horas. Posteriormente, as amostras secas foram imersas em um recipiente contendo 50 mL de água destilada, e o sistema foi mantido sob lenta agitação mecânica por um período de 24 horas, à temperatura ambiente. Após esse período, as amostras solubilizadas (dissolvidas) foram submetidas novamente à secagem a 105° C por mais 24 horas, para a obtenção da massa seca final.

O conteúdo de umidade dos filmes foi determinado em triplicata pelo método gravimétrico em estufa (Marca De LEO) à 105°C por 24 horas.

### 3.4.4 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

O PVA foi determinado pelo método padrão E-96/96M-16 modificado da ASTM (2016), porém as amostras com os filmes compostos foram acondicionadas na umidade de 75 % antes das análises.

As células de permeação contendo cloreto de cálcio foram condicionadas em

dessecadores mantidos a 25°C e 75 % UR. O vapor de água transferido através do filme foi determinado pelo ganho de massa do cloreto de cálcio, medido a cada 24 horas.

#### 3.4.5 Opacidade (OPA)

As análises de opacidade foram determinadas utilizando o colorímetro Hunterlab, representado na Figura 9. As determinações foram feitas em triplicata, após a calibração do colorímetro em fundo branco e preto. Para a determinação da opacidade divide-se o resultado da opacidade sobreposto a um fundo negro ( $Y_b$ ) pela opacidade no fundo branco ( $Y_w$ ), conforme a Equação 1.

$$Opacidade = \frac{Y_b}{Y_w} \times 100 (\%) \quad (1)$$

Figura 9 – Colorímetro



Fonte: Autoria Própria (2019).

#### 3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens microscópicas foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura EVO, modelo MA 15. As amostras em tiras foram fixadas em *stubs* e recobertas com ouro sob a voltagem de 2,5 kV.

### 3.4.7 Análises Térmicas

#### 3.4.7.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise de degradação térmica dos filmes foi realizada em equipamento SDT Q-600 (TA Instruments, New Castle, DE, EUA). As amostras foram submetidas a uma rampa térmica de temperatura ambiente à 1400°C com taxa de aquecimento de 0,5 à 100°C/min. As medidas foram realizadas sob fluxo de nitrogênio ou ar sintético na vazão constante de 60 mL/min.

#### 3.4.7.2 Calorimetria Diferencia de Varredura (DSC)

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em sistema DSC Q-20 (TA Instruments, New Castle, DE, EUA). As amostras foram pesadas e seladas em recipientes de alumínio e submetidas à rampa de aquecimento de -60°C a 700°C na razão de 0,5 a 100°C/min sob atmosfera de ar sintético ou nitrogênio com vazão de 60 mL/min.

#### 3.4.8 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho das amostras dos filmes foram obtidos no espectrofotômetro de infravermelho Frontier da Perkin Elmer. Um total de 32 varreduras foram realizadas na resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e as medições registradas no comprimento de onda indo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

#### 3.4.9 Análise Estatística

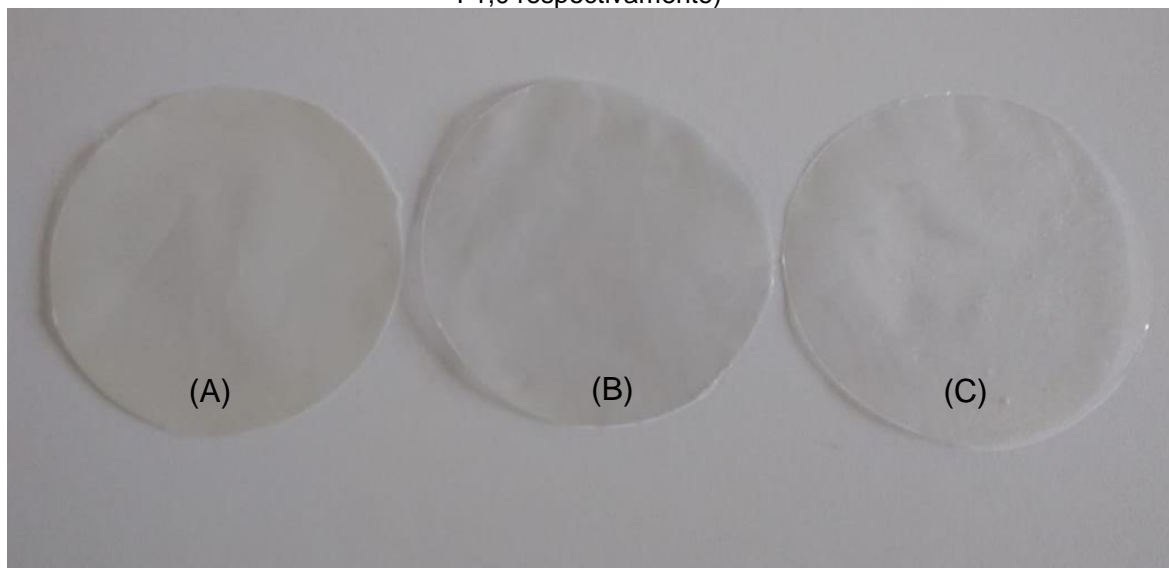
Os resultados obtidos na caracterização dos filmes compostos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e teste de Tukey com nível de significância de 5 %. Foi avaliado o efeito da concentração do antimicrobiano carvacrol nos filmes compostos e do tempo de armazenamento dos mesmos. Todas as análises estatísticas foram realizadas com o programa XLSTAT.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS FILMES COMPOSTOS

Os filmes compostos obtidos, apresentaram aspecto visual: homogêneos (sem a presença de partículas insolúveis e coloração uniforme), contínuo (sem a presença de rupturas ou zonas quebradiças) e de fácil manuseio (Figura 10).

Figura 10- Filmes compostos sem adição de carvacrol (FP) e com adição de 0,15 g e 1,0 g (F0,15 e F1,0 respectivamente)



Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: (A) filme composto sem adição de carvacrol; (B) filme composto com adição de 0,15 g de carvacrol; (C) filme composto com adição de 1,0 g de carvacrol.

O teor de sólidos variou para cada um dos filmes analisados, sendo que o filme sem adição de carvacrol (FP) possuía 4,4 % de sólidos totais, já os filmes em que 0,15 g (F0,15) e 1,0 g (F1,0) de carvacrol foi adicionado possuía 4,76 % 6,80 % de sólidos respectivamente, fazendo com que haja uma variação entre as espessuras dos filmes analisados. Os valores obtidos para espessura, alongação e tensão na ruptura para as duas quantidades de óleo testados estão apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5 com seus respectivos tempos de armazenamento (0, 30, 90, 120 e 150 Dias).

Tabela 3 – Resultados de espessura obtidos para os filmes compostos

ESPESSURA (mm)			
Tempo (dias)	FP	F0,15	F1,0
0	0,054 ± 0,0087 <sup>a</sup>	0,039 ± 0,0058 <sup>ab</sup>	0,047 ± 0,0092 <sup>ab</sup>
30	0,047 ± 0,0055 <sup>ab</sup>	0,039 ± 0,0083 <sup>ab</sup>	0,053 ± 0,0053 <sup>ab</sup>
90	0,055 ± 0,0190 <sup>ab</sup>	0,030 ± 0,0073 <sup>ab</sup>	0,051 ± 0,0057 <sup>ab</sup>
120	0,037 ± 0,0065 <sup>b</sup>	0,044 ± 0,0030 <sup>ab</sup>	0,042 ± 0,0048 <sup>ab</sup>
150	0,042 ± 0,0080 <sup>ab</sup>	0,049 ± 0,0067 <sup>ab</sup>	0,056 ± 0,0071 <sup>a</sup>

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: FP (Filme padrão/ sem adição de CA), F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA) e F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA). Nota: letras diferentes representam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias obtidas através do teste TUKEY.

Tabela 4 – Resultados de alongação obtidos para os filmes compostos

ELONGAÇÃO (%)			
Tempo (dias)	FP	F0,15	F1,0
0	5,84 ± 0,90 <sup>bc</sup>	4,04 ± 1,47 <sup>c</sup>	2,91 ± 0,87 <sup>bc</sup>
30	3,37 ± 0,77 <sup>c</sup>	4,42 ± 1,59 <sup>c</sup>	3,10 ± 0,32 <sup>c</sup>
90	2,86 ± 0,70 <sup>c</sup>	5,38 ± 0,92 <sup>bc</sup>	3,89 ± 0,96 <sup>c</sup>
120	2,47 ± 0,79 <sup>c</sup>	5,59 ± 1,21 <sup>c</sup>	3,72 ± 1,83 <sup>c</sup>
150	9,46 ± 1,96 <sup>bc</sup>	21,80 ± 9,83 <sup>b</sup>	63,03 ± 19,23 <sup>a</sup>

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: FP (Filme padrão/ sem adição de CA), F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA) e F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA). Nota: letras diferentes representam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias obtidas através do teste TUKEY.

Tabela 5 – Resultados de tensão na ruptura obtidos para os filmes compostos

TENSÃO NA RUPTURA (MPa)			
Tempo (dias)	FP	F0,15	F1,0
0	27,91 ± 3,50 <sup>cd</sup>	93,82 ± 16,43 <sup>a</sup>	70,6 ± 7,54 <sup>abc</sup>
30	82,56 ± 10,46 <sup>abc</sup>	110,02 ± 15,03 <sup>a</sup>	69,01 ± 5,12 <sup>abcd</sup>
90	61,79 ± 6,96 <sup>abcd</sup>	92,64 ± 12,06 <sup>ab</sup>	69,98 ± 4,49 <sup>abcd</sup>
120	115,36 ± 16,85 <sup>a</sup>	84,88 ± 16,84 <sup>abc</sup>	63,73 ± 5,99 <sup>abcd</sup>
150	42,36 ± 12,16 <sup>bcd</sup>	36,47 ± 5,16 <sup>cd</sup>	22,89 ± 5,08 <sup>d</sup>

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: FP (Filme padrão/ sem adição de CA), F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA) e F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA). Nota: letras diferentes representam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias obtidas através do teste TUKEY.

Como esperado, o F0,15 obteve valores de espessura menores que o F 1,0 isso devido ao fato que o primeiro possui menor quantidade de sólidos em sua composição. A umidade é um fator que também pode interferir na espessura do filme composto, isso porque as hidroxilas presentes na água podem se ligar com a matriz do filme fazendo com que haja então um “inchamento” da cadeia, por esse motivo podemos observar algumas divergências nos valores encontrados em determinado tempo.

O filme em que possui 0,15 g de carvacrol (F 0,15) foi o que obteve maior média de tensão na ruptura (TR) nos meses analisados, enquanto que o de 1,0 g (F 1,0) apresentou o menor valor, isso porque possivelmente o óleo age como plastificante na matriz biopolimérica do filme composto fazendo com que a tensão



diminua com a quantidade de óleo adicionada, por esse motivo também podemos observar que o maior valor de alongação obtido foi justamente para o filme em que a maior quantidade de óleo foi adicionada (F 1,0). O filme padrão por não possuir nenhuma quantidade de óleo em sua matriz teve características quebradiças e por esse motivo obteve valores menores que o F 0,15 para TR.

As propriedades mecânicas dos filmes de amido e gelatina podem ser consideradas as mais restritivas, pois, em geral, estes materiais devem ser resistentes à ruptura, para proteger e reforçar a estrutura dos alimentos e, ainda, devem ser flexíveis, para adaptar-se a possíveis deformações sem se romper (SOBRAL, 2000).

O tempo de armazenamento dos filmes fez com que a alongação destes aumentasse drasticamente para os três filmes no último mês de análise, isso pode ter ocorrido devido a absorção de umidade que causou um efeito plastificante na matriz biopolimérica, aumentando assim a característica de alongação do filme composto. Com o aumento da alongação dos filmes, como esperado, a tensão na ruptura destes diminuiu.

Leceta *et al*, (2015) no estudo do tempo de armazenamento de filmes a base de quitosana teve resultados contrários ao obtido no presente trabalho. Em seu estudo foi analisado as propriedades mecânicas dos filmes num período de 90 dias e com o passar do tempo houve um aumento na tensão de ruptura e uma diminuição na alongação do filme.

#### 4.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS FILMES COMPOSTOS

Os valores obtidos para as análises das propriedades físico-químicas tais como solubilidade em água, umidade e permeabilidade ao vapor d'água em relação ao tempo de armazenamento em dias, estão apresentadas nas Tabelas 6, 7 e 8.

Tabela 6 – Resultados de solubilidade obtidos para os filmes compostos

Tempo (dias)	SOLUBILIDADE (%)		
	FP	F0,15	F1,0
0	24,65 ± 1,66 <sup>a</sup>	33,33 ± 4,93 <sup>a</sup>	23,62 ± 0,24 <sup>a</sup>
30	28,76 ± 1,90 <sup>a</sup>	29,37 ± 7,14 <sup>a</sup>	35,21 ± 3,42 <sup>a</sup>
90	30,07 ± 0,04 <sup>a</sup>	35,69 ± 2,86 <sup>a</sup>	21,42 ± 0,80 <sup>a</sup>
120	28,95 ± 4,98 <sup>a</sup>	26,34 ± 2,46 <sup>a</sup>	32,28 ± 0,45 <sup>a</sup>
150	27,73 ± 0,32 <sup>a</sup>	26,50 ± 6,71 <sup>a</sup>	26,00 ± 4,73 <sup>a</sup>

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: FP (Filme padrão/ sem adição de CA), F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA) e F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA). Nota: letras diferentes representam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias obtidas através do teste TUKEY.

Tabela 7 - Resultados de umidade obtidos para os filmes compostos

Tempo (dias)	UMIDADE (%)		
	FP	F0,15	F1,0
0	6,39 ± 0,06 <sup>a</sup>	2,55 ± 0,00 <sup>a</sup>	4,62 ± 0,01 <sup>a</sup>
30	5,51 ± 2,05 <sup>a</sup>	1,05 ± 0,19 <sup>a</sup>	9,88 ± 9,21 <sup>a</sup>
90	6,66 ± 1,03 <sup>a</sup>	6,86 ± 1,04 <sup>a</sup>	5,61 ± 1,25 <sup>a</sup>
120	4,60 ± 1,41 <sup>a</sup>	2,84 ± 2,55 <sup>a</sup>	1,02 ± 0,67 <sup>a</sup>
150	7,60 ± 0,93 <sup>a</sup>	0,82 ± 0,18 <sup>a</sup>	3,67 ± 0,44 <sup>a</sup>

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: FP (Filme padrão/ sem adição de CA), F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA) e F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA). Nota: letras diferentes representam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias obtidas através do teste TUKEY.

Tabela 8 – Resultados de permeabilidade ao vapor d'água para os filmes compostos

Tempo (dias)	PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA $\times 10^{12}$ (g/m.s.Pa)		
	FP	F0,15	F1,0
0	0,04 ± 0,012 <sup>d</sup>	0,50 ± 0,030 <sup>a</sup>	0,06 ± 0,020 <sup>cd</sup>
30	0,11 ± 0,002 <sup>cd</sup>	0,07 ± 0,002 <sup>cd</sup>	0,18 ± 0,036 <sup>cd</sup>
90	0,44 ± 0,033 <sup>a</sup>	0,24 ± 0,012 <sup>bc</sup>	0,39 ± 0,021 <sup>ab</sup>
120	0,03 ± 0,021 <sup>d</sup>	0,08 ± 0,020 <sup>cd</sup>	0,03 ± 0,014 <sup>d</sup>
150	0,03 ± 0,014 <sup>d</sup>	0,05 ± 0,035 <sup>d</sup>	0,05 ± 0,012 <sup>d</sup>

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: FP (Filme padrão/ sem adição de CA), F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA) e F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA). Nota: letras diferentes representam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias obtidas através do teste TUKEY.

A solubilidade em água (SOL) dos filmes está relacionada diretamente com as interações intermoleculares entre seus componentes, de acordo com sua estrutura e suas características químicas (hidrofilicidade e hidrofobicidade) entre outras (FERREIRA, 2006). O uso de filmes e coberturas comestíveis como camadas protetoras em alimentos, especialmente em produtos de alta atividade de água, exige que esses materiais sejam resistentes à água (KOWALCZYK; BARANIAK, 2011).

Para os três filmes analisados a média de solubilidade encontrada foi de 26 %, desta forma, nota-se que a adição do óleo não interferiu na solubilidade do filme já que este encontra-se encapsulado na matriz biopolimérica não interagindo com a água. Além disso, o valor obtido para ambos os filmes foram baixos indicando que seu uso é inadequado para alimentos que entram em contato com a água e precisam ser solubilizados, podendo atuar como proteção para alimentos em que a atividade de água é alta, quando o alimento tem contato com a água ou mesmo quando os filmes são ingeridos.

Mehyar e Han (2004) constataram que as interações da rede formada pelo amido de ervilha geraram maior resistência à água que o filme de amido de arroz. Esses autores sugeriram que no caso do amido de ervilha (10 % a mais de amilose) o aumento da força intermolecular destes polissacarídeos poderia ter sido causado

pela maior interação entre as moléculas de amilose, o que, por hipótese, é o principal mecanismo de formação de filmes de amido.

A umidade obtida para os filmes foi relativamente baixa (menores que 10 %). Segundo Sarantópoulos, Oliveira e Canavesi (2001) para o biofilme apresentar boas propriedades de barreira, o mesmo deve ter umidade máxima de 10 %. Além disso, ambos os filmes foram armazenados nas mesmas condições, isto é, a  $25^{\circ}\text{C} \pm 2$  e 75 % UR e, continham a mesma quantidade de glicerol na matriz polimérica, assim sendo as diferenças encontradas foram devido a presença do óleo em diferentes quantidades, porém, estas não interferiram na baixa umidades encontrada para os filmes.

Segundo Chivrac *et al.* (2010) um fator bastante influente na umidade dos filmes é a umidade relativa de armazenamento das amostras. Os filmes de amido tendem a absorver grandes quantidades de água em condições de elevada umidade relativa, devido à sua natureza hidrofílica, influenciando fortemente suas propriedades físicas e de barreira (MALI *et al.*, 2002).

Em relação as propriedades de barreira, os filmes compostos analisados no presente estudo, obtiveram valores baixos de PVA. A permeabilidade ao vapor de água é a medida da facilidade com que um material pode ser penetrado pelo vapor de água.

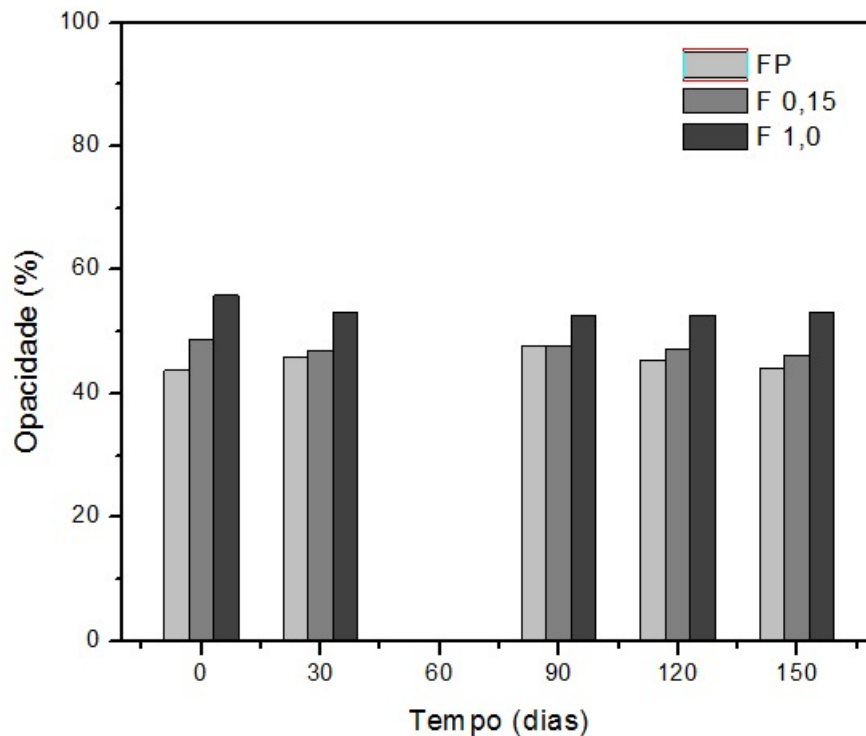
O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é imprescindível para a aplicação dos filmes de amido, porém, de acordo com Sobral (2000), não é uma propriedade restritiva: um material muito permeável, como é o caso dos filmes de amido, poderá ser indicado para embalagem de vegetais frescos, enquanto que um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados, por exemplo.

O menor valor de PVA obtido foi do filme composto sem incorporação do agente antimicrobiano carvacrol, possivelmente a incorporação do mesmo na matriz de gelatina e amido provocou um leve aumento dos espaços livres da matriz e assim aumentou-se o valor de permeação de água no filme. Muitos fatores influenciam nos resultados de PVA, são eles principalmente a espessura, a umidade relativa de armazenamento e a umidade do filme. Por possuir menor teor de sólidos o FP possuiu menor espessura e também maior valor de porcentagem de umidade, significando que houve interação de hidrogênio entre a matriz biopolimérica e as hidroxilas presente na água, fato esse que pode ter colaborado para o valor de permeação.

Outra característica importante é que pra ser utilizados como embalagens de produtos alimentícios, os filmes compostos devem apresentar opacidade e coloração

atrativas e não devem sofrer alteração de cor com o tempo de armazenamento, para não prejudicar a aceitação do produto acondicionado. A transparência dos filmes e coberturas comestíveis pode ser avaliada pela opacidade que influencia o potencial de aplicação dos filmes biodegradáveis, uma vez que está relacionada com a aceitabilidade. Os valores obtidos no presente trabalho estão representados na Figura 11.

Figura 11- Opacidade do filme composto durante o armazenamento de 150 dias



Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: FP (Filme padrão/ sem adição de CA), F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA) e F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA).

Observa-se que os valores obtidos foram em torno de 50 % e que com o passar do tempo não houve variação da opacidade. Além disso o F 1,0 que tem a maior quantidade de óleo em sua composição, obteve os valores maiores de opacidade, isso porque a presença do óleo na matriz do filme composto faz com que este se torne mais opaco devido a redução das forças intermoleculares do filme, e também, devido ao fato de que o óleo adicionado possui uma certa opacidade própria do composto.

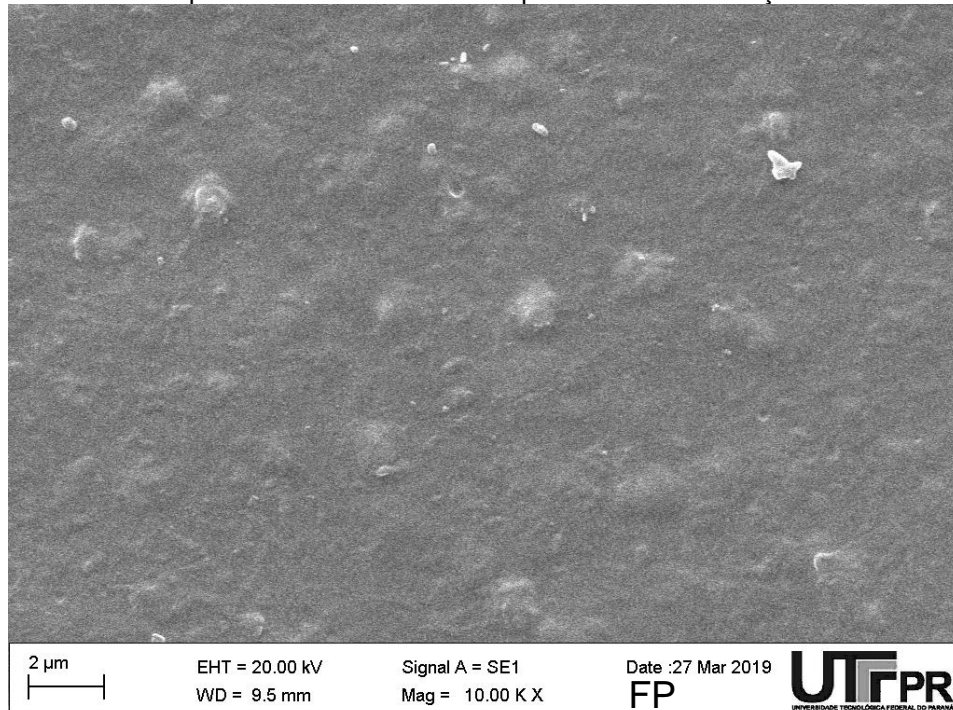
Outros autores obtiveram resultados parecidos após a adição de óleos ou plastificantes no filme composto. Bonilla *et al.* (2011) verificaram que a adição de óleo de manjeriço em filmes à base de quitosana reduziu o brilho e a transparência das

películas. Já Matta Jr. (2009), notou que o uso de plastificantes deixa a estrutura da rede mais flexível e os filmes mais opacos. Este fato foi comprovado por outros autores como Bertuzzi; Armada; Gottifredi (2007) ao estudarem filmes de amido de milho de alto teor de amilose com acréscimos de 0 a 60 % de glicerol. Concentrações acima de 15 % de glicerol neste trabalho acarretaram mudanças estruturais aumentando a mobilidade das cadeias. Após a adição de 30 % do plastificante houve aumento da umidade na rede aumentando assim a quantidade de água, reduzindo as forças intermoleculares da matriz da rede de amido, diminuindo a transparência ou desenvolvendo a opacidade no filme.

#### 4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microestrutura dos filmes comestíveis foi analisada qualitativamente, visando verificar as características promovidas pelas diferentes concentrações de carvacrol incorporadas na matriz biopolimérica. Os resultados obtidos na microscopia eletrônica de varredura foram micrografias da superfície do filme composto de amido de mandioca e gelatina com a incorporação de carvacrol na resolução de 10x. A Figuras 12, 13 e 14 mostra as micrografias da superfície do filme composto realizada após 150 dias de armazenamento do filme composto.

Figura 12- Microscopia Eletrônica de Varredura para o filme sem adição de carvacrol (FP)

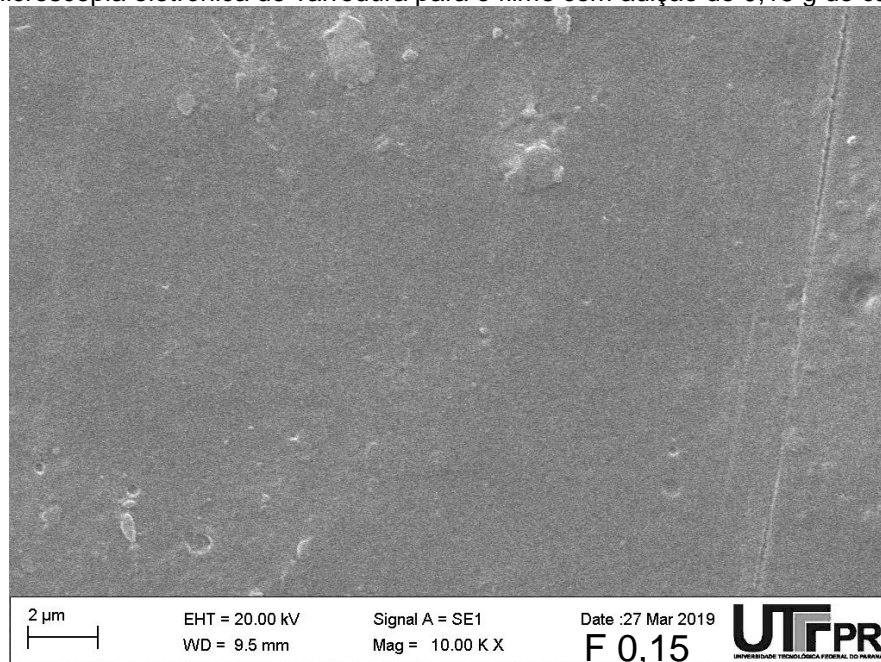


Fonte: Autoria própria (2019).

Segundo Jiménez *et al.* (2010), a evaporação do solvente provoca alterações nas concentrações dos componentes e na viscosidade da fase líquida da emulsão, o que leva a agregação de lipídios e a cremação, afetando assim a estrutura interna e a superfície do filme e, conseqüentemente, suas propriedades de barreira, mecânica e ópticas, o que torna interessante a análise da microestrutura das películas.

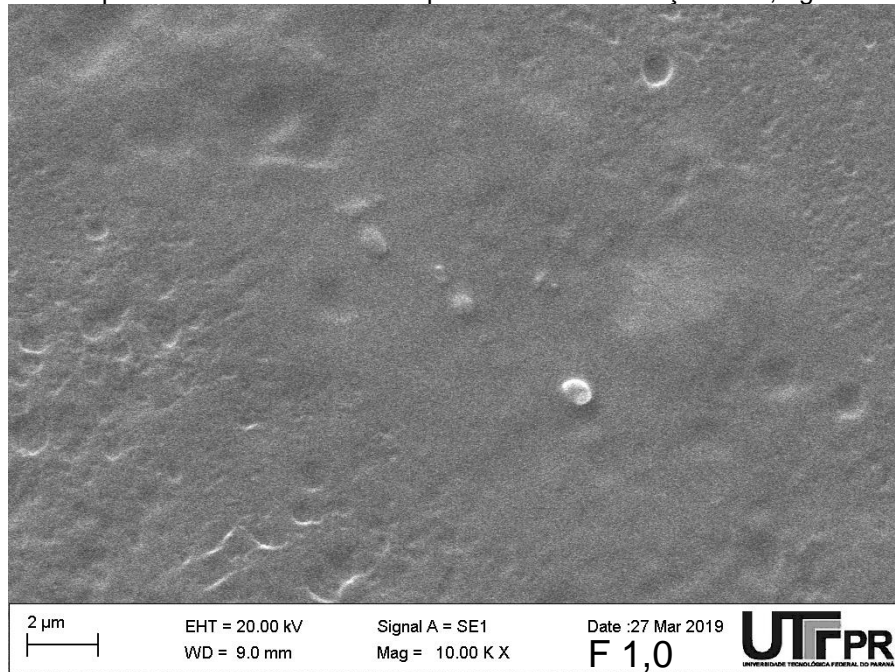
Pelas micrografias da superfície dos filmes pode-se observar que existem grânulos de amido que não foram totalmente dissolvidos na solução. Esses grânulos podem ser observados principalmente no filme padrão (FP), ou seja, esse filme microscopicamente não foi homogêneo.

Figura 13- Microscopia eletrônica de varredura para o filme com adição de 0,15 g de carvacrol F0,15



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 14- Microscopia eletrônica de varredura para o filme com adição de 1,0 g de carvacrol (F1,0)



Fonte: Autoria própria (2019).

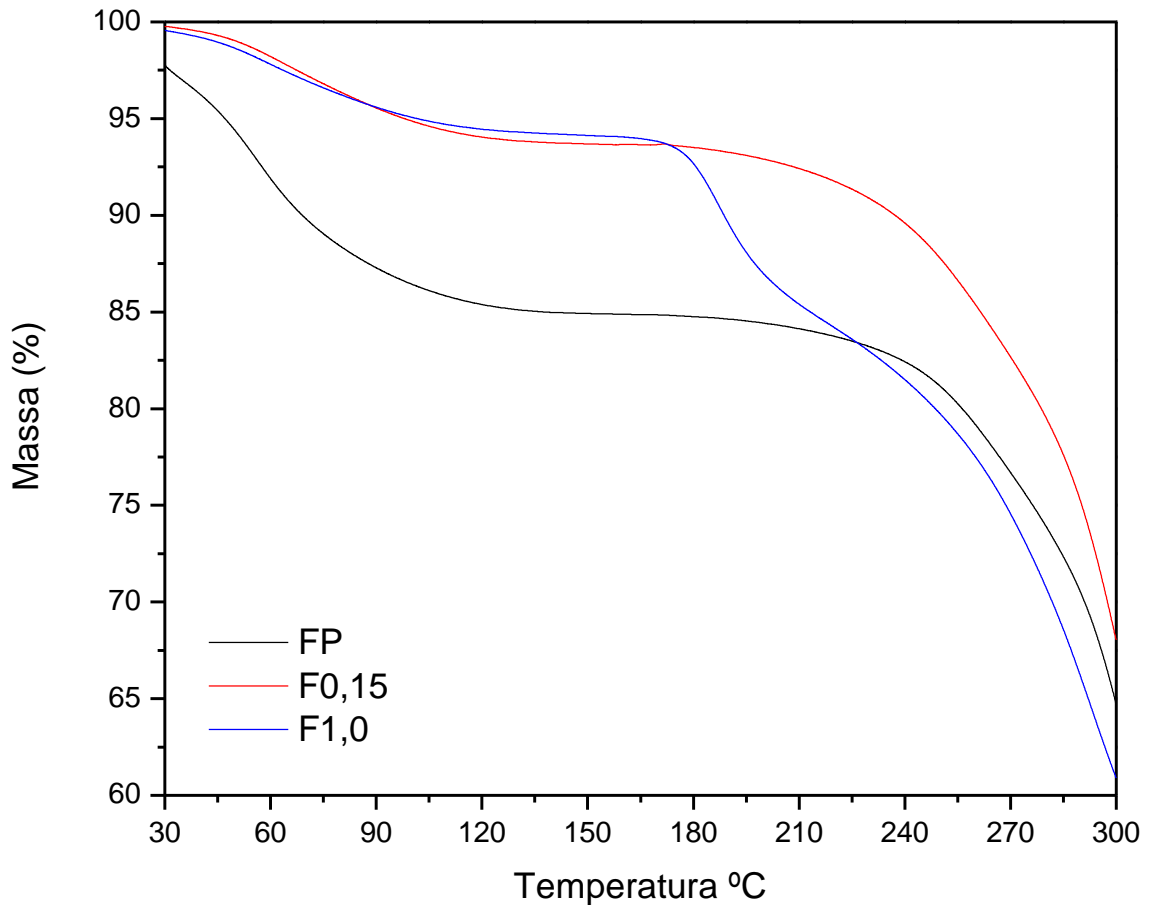
Os filmes F 1,0 e F 0,15 apresentam superfície homogênea e contínua com alguns microporos ao longo da matriz. Estes microporos devem-se a evaporação contínua da água no processo de secagem do filme, o qual é possível observar na micrografia como poros escuros e arredondados (Figuras 13 e 14). Além disso observa-se a presença de esferas que provavelmente tratam-se do carvacrol encapsulado na matriz biopolimérica. Com o aumento da concentração do CA foi possível evidenciar um aumento no número de esferas, as quais apresentaram-se homogeneamente distribuídas na matriz, isto é, sem separação de fase (Figura 14).

#### 4.4 ANÁLISES TÉRMICAS

##### 4.4.1 Análise Termogravimétrica (TG)

No presente estudo a análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos filmes de amido de mandioca e gelatina sem adição de carvacrol (FP) e com adição de 0,15 g e 1,0 g de carvacrol (F0,15 e F1,0 respectivamente) e comparar os resultados no tempo 0 e após 150 dias de armazenamento. As curvas termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) são apresentadas nas Figura 15.

Figura 15 – Curvas termogravimétricas dos filmes de amido de mandioca e gelatina com adição de 0 g (FP), 0,15 g (F0,15) e 1,0 g (F1,0) do antimicrobiano carvacrol



Fonte: Autora própria (2019).

Legenda: FP (Filme padrão/ sem adição de CA), F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA) e F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA).

Na Figura 15, foi possível observar que o filme sem adição do composto antimicrobiano e o filme com 0,15 g de carvacrol teve curvas semelhantes e dois estágios de degradação, ocorrido em aproximadamente 100°C e 250°C. Já o filme em que houve adição de uma maior quantidade do composto carvacrol (1,0 g), teve três estágios de degradação, estes ocasionados na temperatura de aproximadamente 100°C, 190°C e 250°C. As estruturas aromáticas pertencentes ao Carvacrol são altamente estáveis devido à ressonância do anel benzênico, o que ocasionaria a decomposição desses compostos em temperaturas de aproximadamente 200°C.

Pode-se notar que a decomposição observada na temperatura de 100°C para ambos os três filmes analisados, se deve à perda de umidade. Sendo que para filme padrão (FP) essa perda foi de aproximadamente 12,57 %, enquanto para o filme composto F0,15 e F1,0 foram de aproximadamente 6,06 % e 5,27 % respectivamente. Pode-se concluir então que o filme que contém maior quantidade do óleo carvacrol



(F1,0) obteve uma menor perda de massa relacionada a umidade, ou seja, no filme composto há uma menor quantidade de moléculas de água que pode ser explicada por uma maior presença de óleo. O inverso ocorre para o filme sem adição do antimicrobiano carvacrol, que obteve uma maior perda de massa relacionada a umidade do filme.

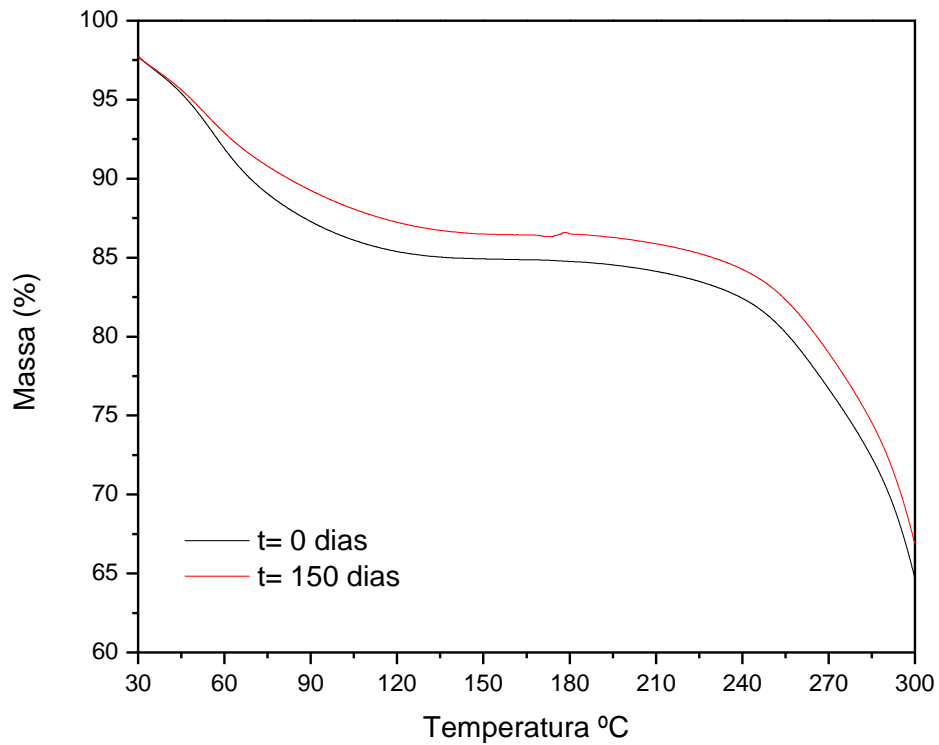
No filme F1,0 em que 1,0 grama de carvacrol foi adicionada ao filme composto pode-se observar claramente o pico de degradação do carvacrol em aproximadamente 190°C (segundo estágio de degradação do filme F1,0). Isso não acontece no filme F0,15 em que 0,15 g de carvacrol é adicionada porque a quantidade de carvacrol é muito baixa quando comparada ao F1,0.

O segundo estágio de degradação observado para os filmes FP e F0,15 que se refere ao terceiro estágio de degradação do filme F1,0, é devido a degradação dos polissacarídeos presente na estrutura do amido e também à degradação da gelatina, em que ambos ocorrem na temperatura de aproximadamente 250°C. Segundo Pelissari (2009), em seu estudo com filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano, observou-se que em torno de 250 a 350°C ocorre a decomposição do amido e da quitosana. Além disso, resultados similares a este foram reportados por outros autores que trabalharam com estes tipos de materiais (CHEN et al., 2008; CYRAS et al., 2008; DING et al., 2003; ZHANG et al., 2007).

No presente estudo essa decomposição ocorreu em aproximadamente 250°C, sendo que para o filme sem adição do carvacrol a perda de massa foi de 19,89 %, para o filme em que 0,15 g de carvacrol foi adicionado essa perda foi de 25,41 %, e para o filme em que 1,0 g do composto antimicrobiano é adicionado foi de 22,56 %. Nesse caso, o filme sem adição de carvacrol teve a menor perda de massa, enquanto que o filme com 0,15 g de carvacrol a maior perda.

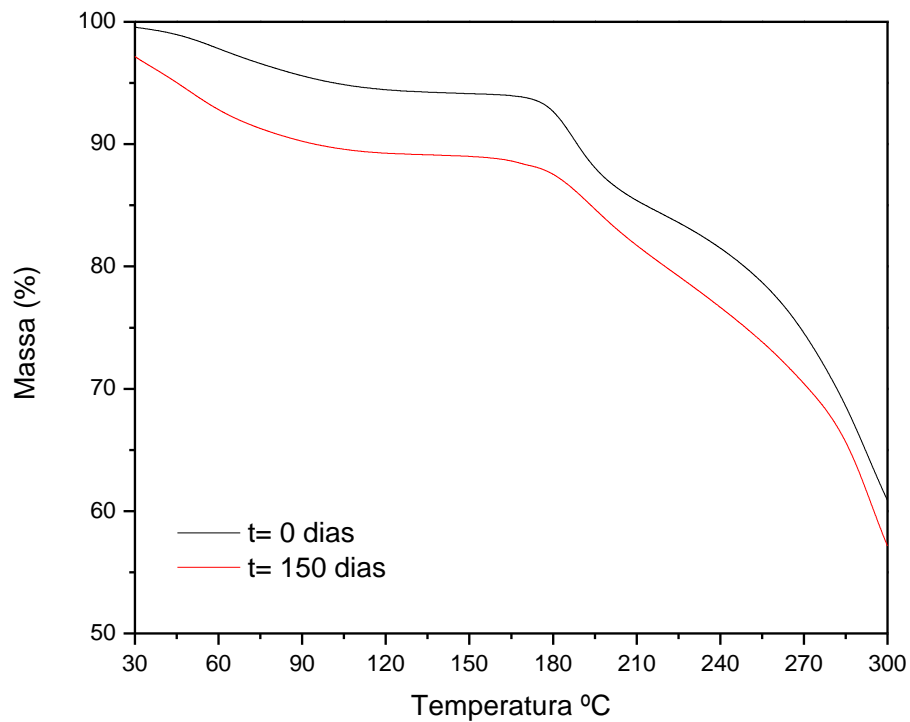
Em relação ao tempo de armazenamento estudado, obteve-se curvas de TGA para que se faça a comparação destes para os filmes FP, F0,15 e F1,0. As Figuras 16, 17 e 18 apresentam essas curvas.

Figura 16- Curva termogravimétrica do filme de amido de mandioca e gelatina sem adição do antimicrobiano carvacrol (FP) nos tempos 0 e após 150 dias de armazenamento



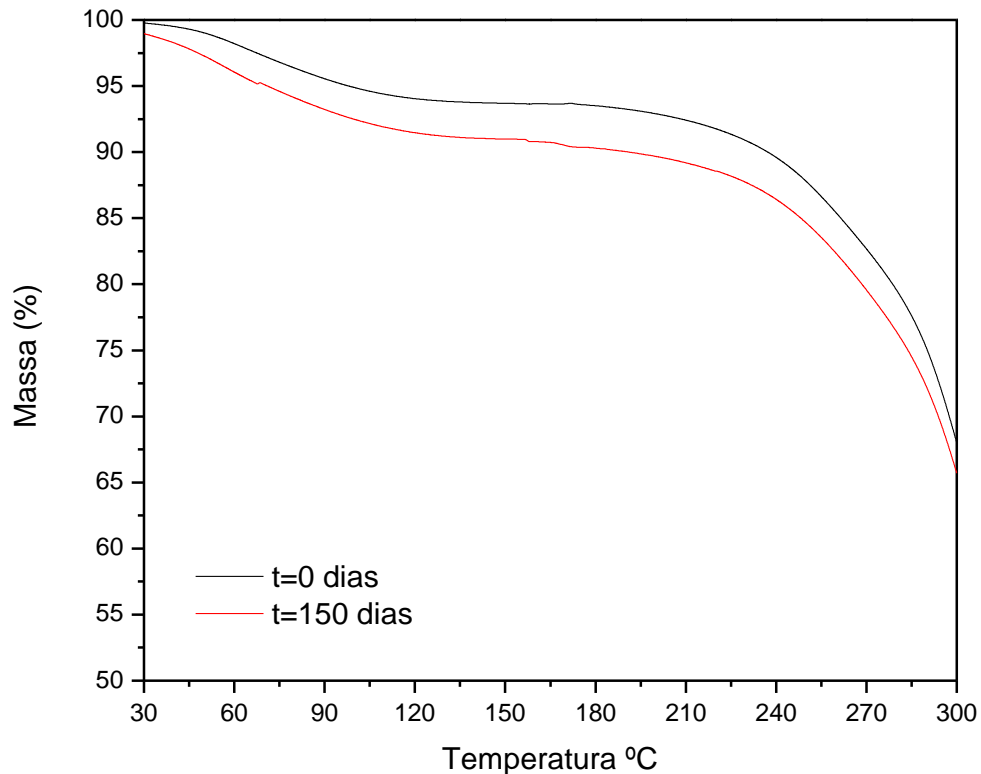
Fonte: Autoria Própria (2019).  
 Legenda: \*FP (Filme padrão/ sem adição de CA).

Figura 17- Curva termogravimétrica do filme de amido de mandioca e gelatina com adição de 1,0 g do antimicrobiano carvacrol (F1,0) nos tempos 0 e após 150 dias de armazenamento



Fonte: Autoria Própria (2019)  
 Legenda: F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA).

Figura 18- Curva termogravimétrica do filme de amido de mandioca e gelatina com adição de 0,15 g do antimicrobiano carvacrol (F0,15) nos tempos 0 e após 150 dias de armazenamento



Fonte: Autoria Própria (2019)

Legenda: F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA).

Para ambos os filmes analisados não houve variação na temperatura de degradação dos compostos presentes na estrutura do filme composto. Apenas nota-se que no tempo de 150 dias de armazenamento os filmes compostos apresentam uma massa menor que no início do estudo, porém essa porcentagem é de no máximo 3 %, quase insignificante e pode ser devido a umidade dos mesmos.

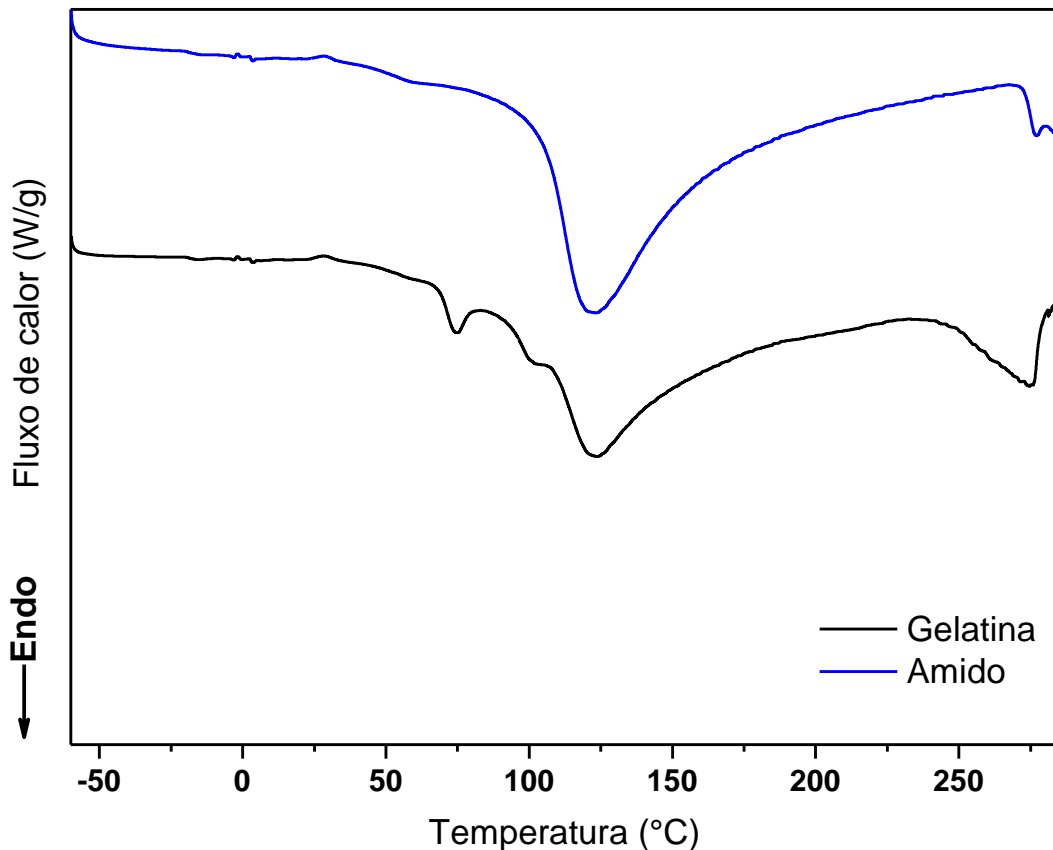
Para a utilização do filme composto como embalagem alimentícia esse resultado é de suma importância, pois significa que com o passar do tempo, a estrutura biopolimérica de amido de mandioca e gelatina com a encapsulação do antimicrobiano carvacrol permanece intacta, já que os valores da temperatura de degradação para a blenda formada não sofreram variação com o tempo.

#### 4.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A partir das análises de DSC é possível identificar as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ou *melting* ( $T_m$ ) na qual o filme composto tem mudança de estado pela aplicação de fluxo de calor. Os resultados das análises Calorimetria

Diferencial de Varredura (DSC) correspondente ao amido mandioca puro (pó) e para a gelatina tipo A (pó) estão dispostas na Figura 19.

Figura 19 – Termogramas de DSC do amido de mandioca (pó) e gelatina tipo A (pó)



Fonte: Autoria própria (2019).

Nos termogramas, obtidos por DSC (Figura 19), foram observadas duas transições endotérmicas para gelatina (pó) na região de 74,41°C e 123,23°C, respectivamente.

De acordo com Sobral e Habitante (2001) as curvas de DSC para gelatinas apresentam um comportamento clássico: uma transição vítrea seguida de uma transição de tripla-hélice, onde ocorre a desorganização das estruturas cristalinas formadas pelas triplas-hélices semelhantes às do colágeno, ou seja, a fusão. Porém, essas transições são influenciadas fortemente pela quantidade de água ou plastificantes presentes, que quando em maior quantidade, podem fazer com que a fusão ocorra em várias etapas e que a fusão de parte das triplas-hélices sobreponha-se à transição vítrea. Isso ocorre, por exemplo, em amostras de gelatina com atividade de água superior a 0,30.

Nunes (2014), observou este efeito em seu trabalho, pois identificou dois eventos de fusão (endotérmicos) o primeiro em 68,4°C e o segundo em 91,3°C, para a gelatina bovina (tipo B) com umidade residual de 14 %. Segundo o autor o evento de transição vítrea ( $T_g$ ) foi, provavelmente, sobreposto por esses eventos. Por este motivo, o autor realizou dois ciclos de aquecimento e identificou o evento de transição vítrea em 48°C, isso aconteceu porque no primeiro ciclo a estrutura cristalina da gelatina se desorganizará, e, com o resfriamento rápido, não será possível sua reorganização, já que a cristalização da gelatina é um processo lento.

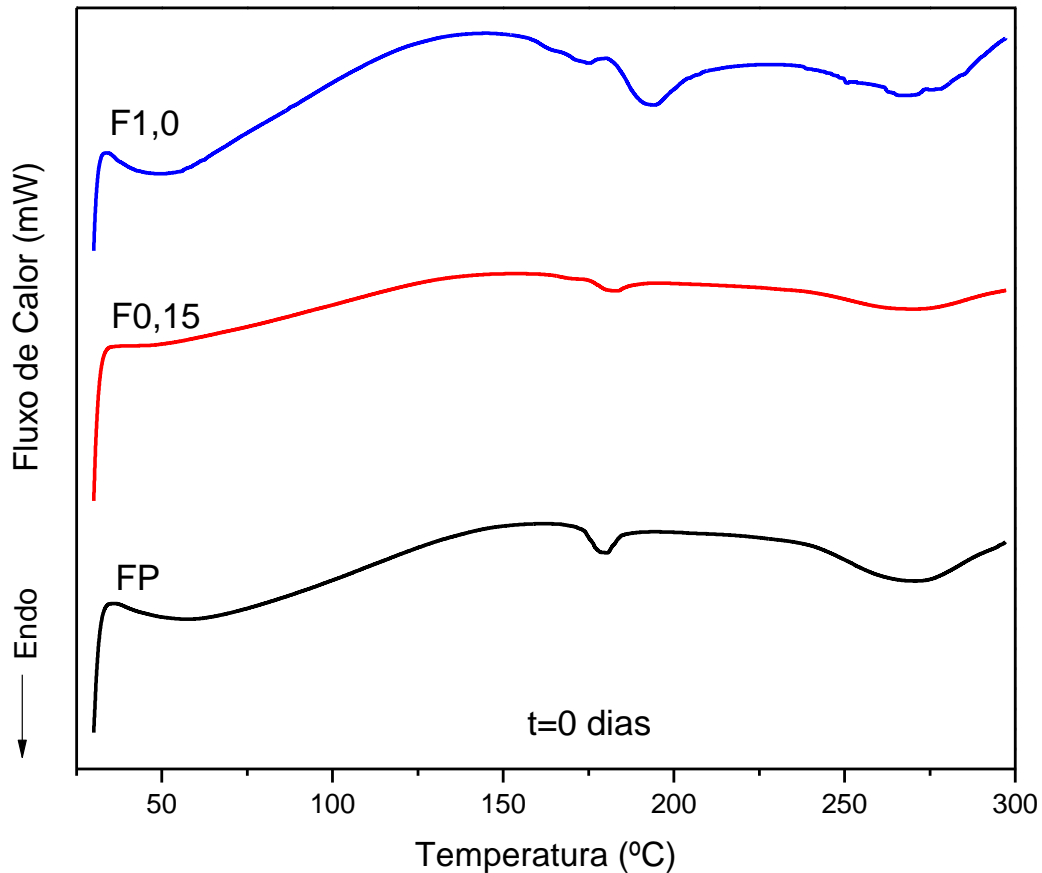
No entanto, em materiais cristalinos, quando ocorre o aquecimento acima da temperatura de cristalização resulta no surgimento de um pico endotérmico na curva de fluxo de calor, correspondendo à temperatura de fusão *melting* ( $T_m$ ), que está relacionada a um movimento significativo das cadeias moleculares devido à desestruturação dos cristais pelo aumento da temperatura (DAVANÇO, 2006).

Assim sendo, a  $T_g$  pode ser percebida nos gráficos por meio de uma mudança muito sutil na linha de base, que só é detectada por equipamentos muito sensíveis, e é nesse ponto em que ocorre uma variação no calor específico ( $C_p$ ) sem mudança significativa da temperatura. Desta forma, acredita-se que para a gelatina estudada também tenha ocorrido a sobreposição do pico da  $T_g$  pela temperatura de *melting* (74,41°C), já que houve a variação de energia por grama da amostra. A segunda transição tanto pode ser atribuída para a evaporação da água quanto para a fusão da parte das triplas-hélice, pois se assemelha ao valor reportado pela literatura de  $T_m$  110°C (RAMARAJ, RAJALINGAM, RADHAKRISHANAN (1991).

Já para o amido mandioca (pó) foi identificado uma transição endotérmica próxima dos 123,14°C. Valores semelhantes a este foi reportado por Chelmeer, (2007), que identificou para o amido mandioca na proporção 1:3 de água um pico endotérmico bastante largo, de 15 a 145°C (pico 75°C;  $\Delta H=113$  J/g), relacionado com à ao processo de gelatinização do material.

Os termogramas de DSC para os filmes compostos com adição de diferentes concentrações de carvacrol, estão apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Termogramas de DSC para os filmes compostos sem adição de carvacrol (FP) e com adição de 0,15 g (F0,15) e 1,0 g (F1,0) de carvacrol



Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: FP (Filme padrão/ sem adição de CA), F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA) e F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA).

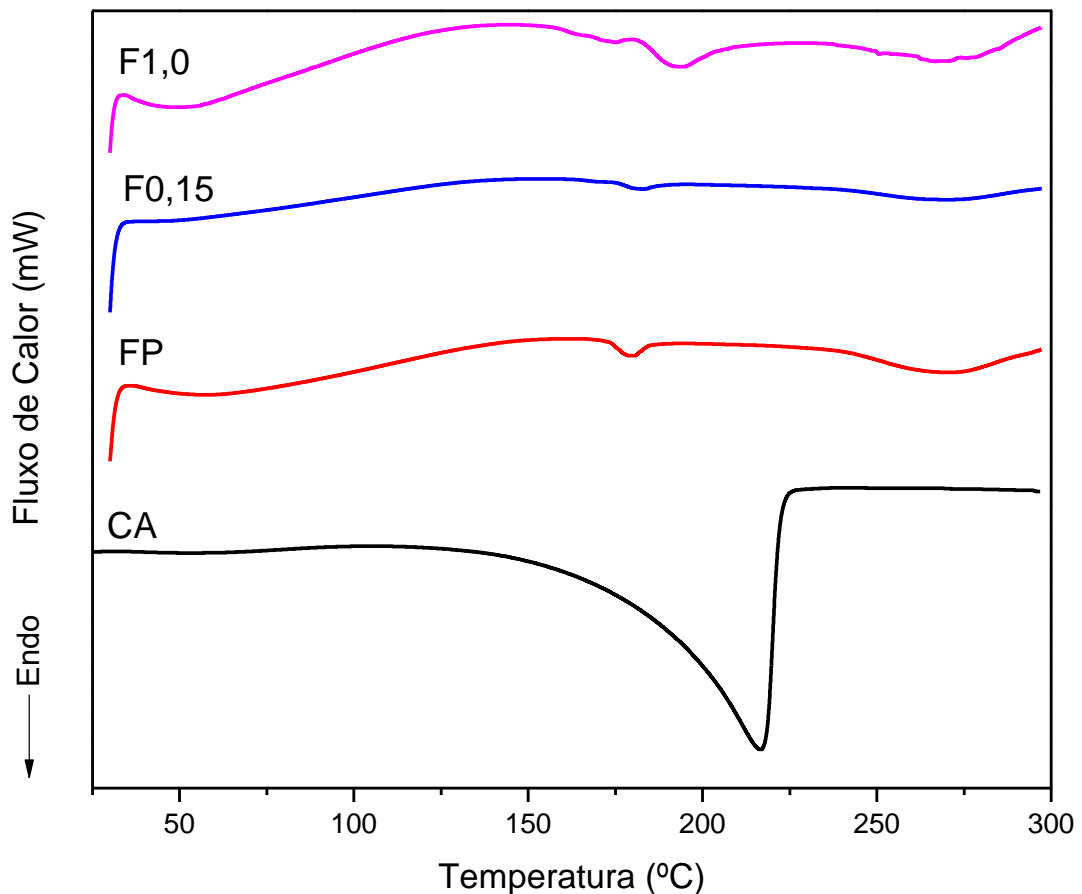
Nos filmes sem adição de carvacrol (FP) e com adição de 0,15 g de carvacrol (F0,15) foi possível observar três transições endotérmicas. Já o filme com incorporação de 1,0 g de CA foi observado quatro picos endotérmicos. Pode-se observar que em todos os filmes compostos é possível identificar um pico endotérmico na faixa de 50°C a 60°C, que está frequentemente relacionado com a evaporação da umidade residual. Como mostra a Figura 20, o segundo pico endotérmico presente em ambos os filmes de amido de mandioca e gelatina analisados, foi associado a fusão/gelificação de uma fração da gelatina na temperatura entre 150 a 200°C. Estes valores são superiores ao encontrado para temperatura de fusão da gelatina que foi de 74,41°C. Isto pode ser atribuído a arranjo molecular produzido na formação da blenda. Necessitando assim de uma maior energia para a fusão do filme composto. Nunes (2014), encontrou valores similares para a temperatura de degradação

(171,3°C) em blends de amido de milho e gelatina plastificados com glicerol.

A terceira transição endotérmica observada, foi mais intensa na região de aproximadamente 275°C. Tanto para o amido puro, quanto para gelatina pó foi observado um pico endotérmico bastante largo na temperatura próxima a 123°C, relacionado com gelatinização do amido e fusão de parte da gelatina (NUNES 2014, CHELMEER 2007). Com base nisso é possível observar um acréscimo na temperatura de gelificação/fusão para os filmes compostos, o que pode estar atrelado a organização intermolecular devido a adição do triglicerídeo (ácido caprílico e caproico) e do carvacrol.

Para a identificação da temperatura específica de degradação do composto antimicrobiano carvacrol, foi realizada a comparação dos filmes compostos produzidos com o composto carvacrol puro (Figura 21).

Figura 21- Termogramas de DSC para os filmes compostos sem adição de carvacrol (FP) e com adição de 0,15 g (F0,15) e 1,0 g (F1,0) de carvacrol e o composto puro



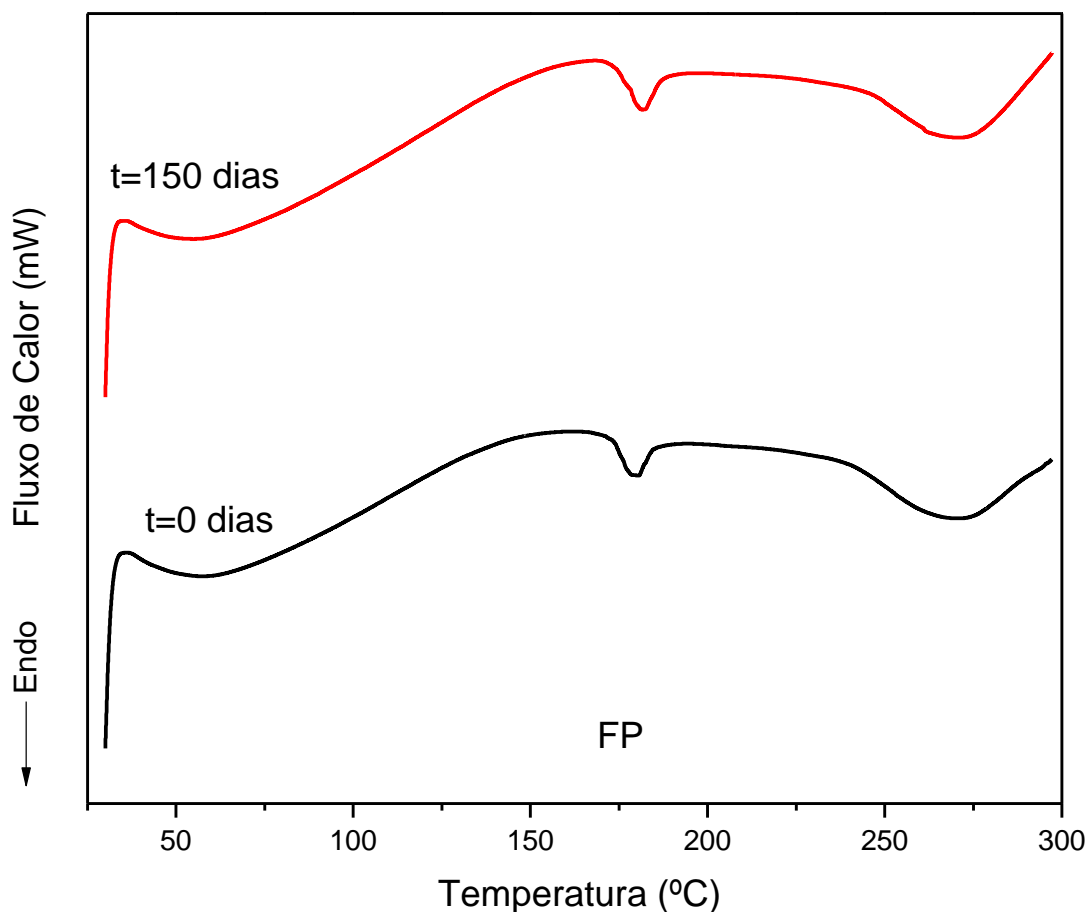
Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: FP (Filme padrão/ sem adição de CA), F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA), F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA) e CA (carvacrol puro).

Observa-se na Figura 21 que a temperatura de degradação do composto fenólico carvacrol foi em aproximadamente 220°C que pode ser o mesmo pico apresentado na temperatura de 160°C para o filme em que 1,0 g de carvacrol foi adicionado (F1,0). Esse deslocamento pode ter acontecido devido as ligações intramoleculares entre o carvacrol e os compostos presentes no filme composto. Além disso, para os filmes FP e F0,15 não ocorre essa temperatura de degradação, isso porque no FP não é adicionado o composto carvacrol, enquanto que no F0,15 uma quantidade muito pequena é adicionada, e que possivelmente não é suficiente para a verificação da mesma nos termogramas.

Outra variável importante a ser analisada é o efeito do tempo de armazenamento dos filmes compostos em sua estrutura. Para isso a Figura 22, 23 e 24 apresenta a comparação para ambos os filmes estudados no tempo inicial (0 dias) e após 150 dias de armazenamento.

Figura 22 – Termogramas de DSC para o filme composto sem adição de carvacrol (FP) no tempo inicial (0 dias) e após 150 dias de armazenamento

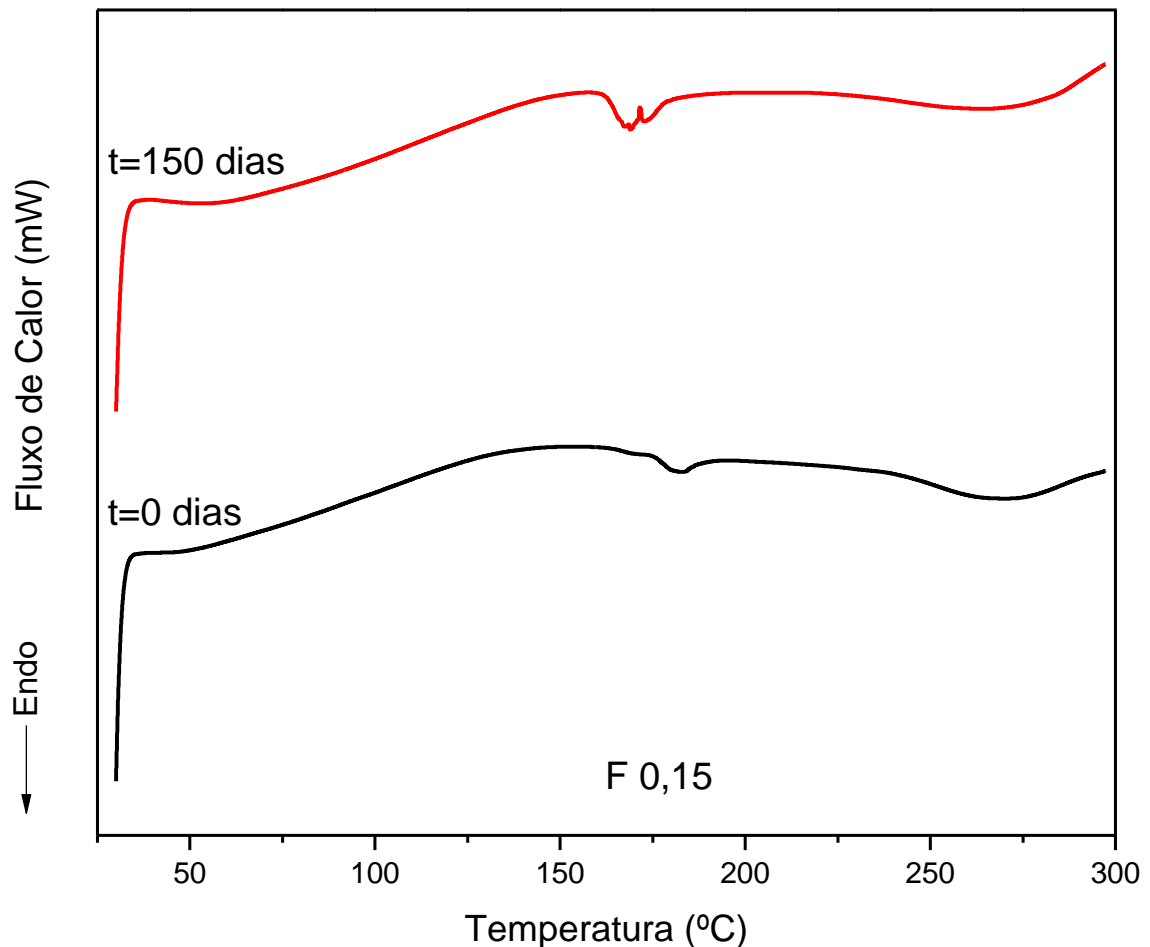


Fonte: Autoria própria (2019).  
 Legenda: FP (Filme padrão/ sem adição de CA).



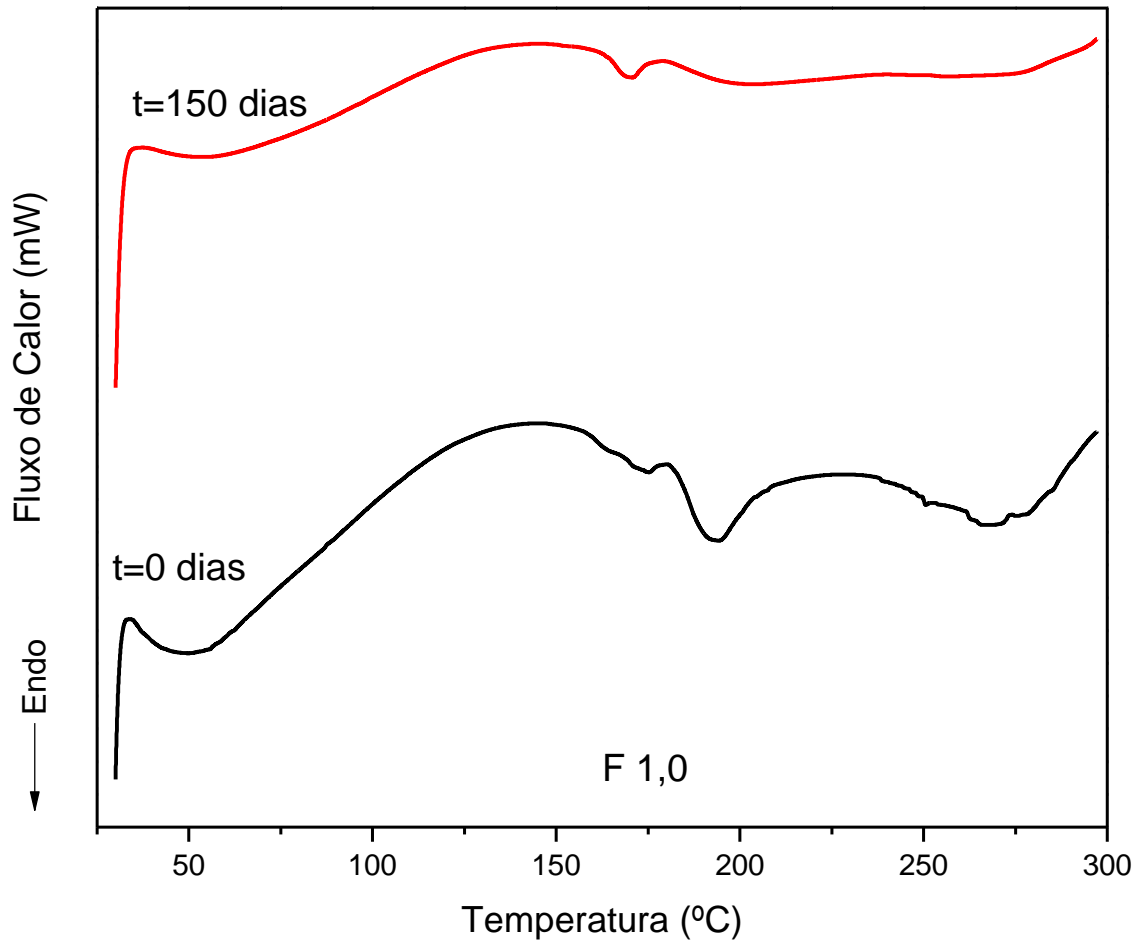
Para o filme padrão (FP) sem adição do antimicrobiano carvacrol é possível observar (Figura 22) que não houve variação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de fusão ( $T_m$ ) e de degradação com o passar do tempo. Significando assim que a estrutura do filme composto permaneceu intacta com o passar do tempo, sendo ideal para a aplicação como embalagem alimentícia.

Figura 23 – Termogramas e DSC para o filme composto com adição de 0,15 g de carvacrol (F0,15) no tempo inicial (0 dias) e após 150 dias de armazenamento



Fonte: Autoria própria (2019).  
Legenda: F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA).

Figura 24 – Termogramas de DSC para o filme composto com adição de 0,15 g de carvacrol (F0,15) no tempo inicial (0 dias) e após 150 dias de armazenamento



Fonte: Autoria própria (2019).  
 Legenda: F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA).

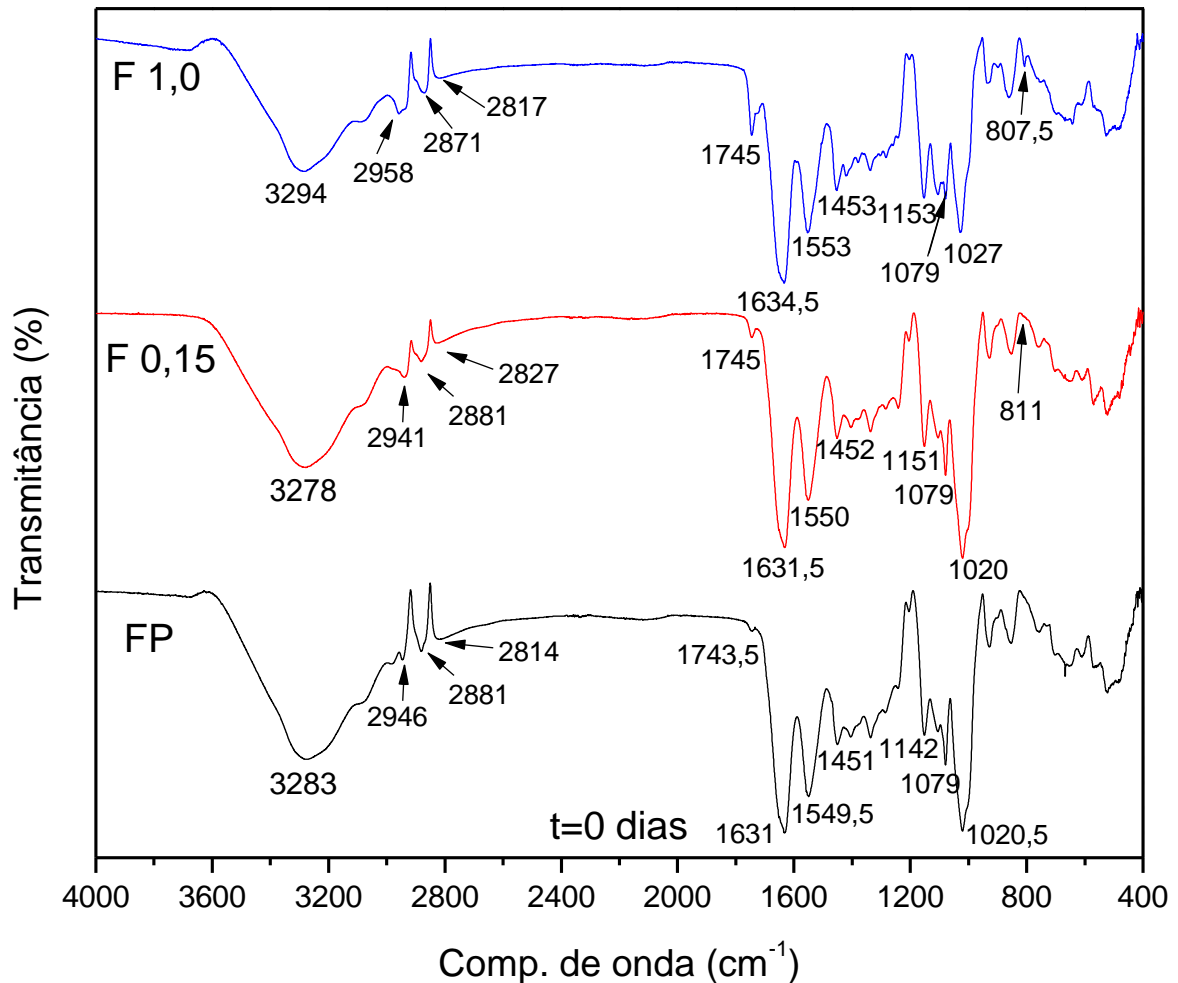
No entanto, para os filmes F0,15 e F1,0 onde é adicionado o antimicrobiano carvacrol, pode-se identificar uma mudança na conformação dos picos. Isso pode ter ocorrido, pois mesmo com o passar do tempo a molécula de carvacrol continuou a interagir com os demais compostos presentes no filme composto.

#### 4.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR) foi empregada para caracterizar a presença de grupos químicos nos filmes obtidos experimentalmente, já que cada grupo absorve em uma frequência característica de radiação na região infravermelha. Além disso examinar as interações entre o amido de mandioca, a gelatina e o carvacrol e comparar os dados obtidos no início (tempo

de 0 dias) e após 150 dias de armazenamento em umidade e temperatura controlada. O espectro de infravermelho dos filmes compostos de amido de mandioca e gelatina com a incorporação de diferentes concentrações de carvacrol são mostrados na Figura 25.

Figura 25- Espectroscopia de infravermelho dos filmes compostos com adição de 0,15g (F0,15), 1,0g (F1,0) e sem adição de carvacrol (FP)



Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: \*FP (Filme padrão/ sem adição de CA), F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA) e F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA).

Os picos observados na banda larga de 3000-3400  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação O-H, presente tanto na estrutura da gelatina quanto na do amido de mandioca. Na estrutura do amido, esse estiramento deve-se às ligações de hidrogênio formadas a partir de grupamentos hidroxila do amido e do glicerol (SOLOMONS; FRYHLE, 2001). No presente estudo, este pico apareceu na banda de 3283  $\text{cm}^{-1}$  para o filme sem adição do carvacrol, no entanto para a adição de 0,15 gramas e 1,0 gramas do composto os picos foram em 3278  $\text{cm}^{-1}$  e 3294  $\text{cm}^{-1}$

respectivamente. Isso demonstra que para ambos os filmes produzidos, a quantidade do antimicrobiano carvacrol fez com que houvesse interações diferentes com as ligações O-H presentes no amido de mandioca e no glicerol.

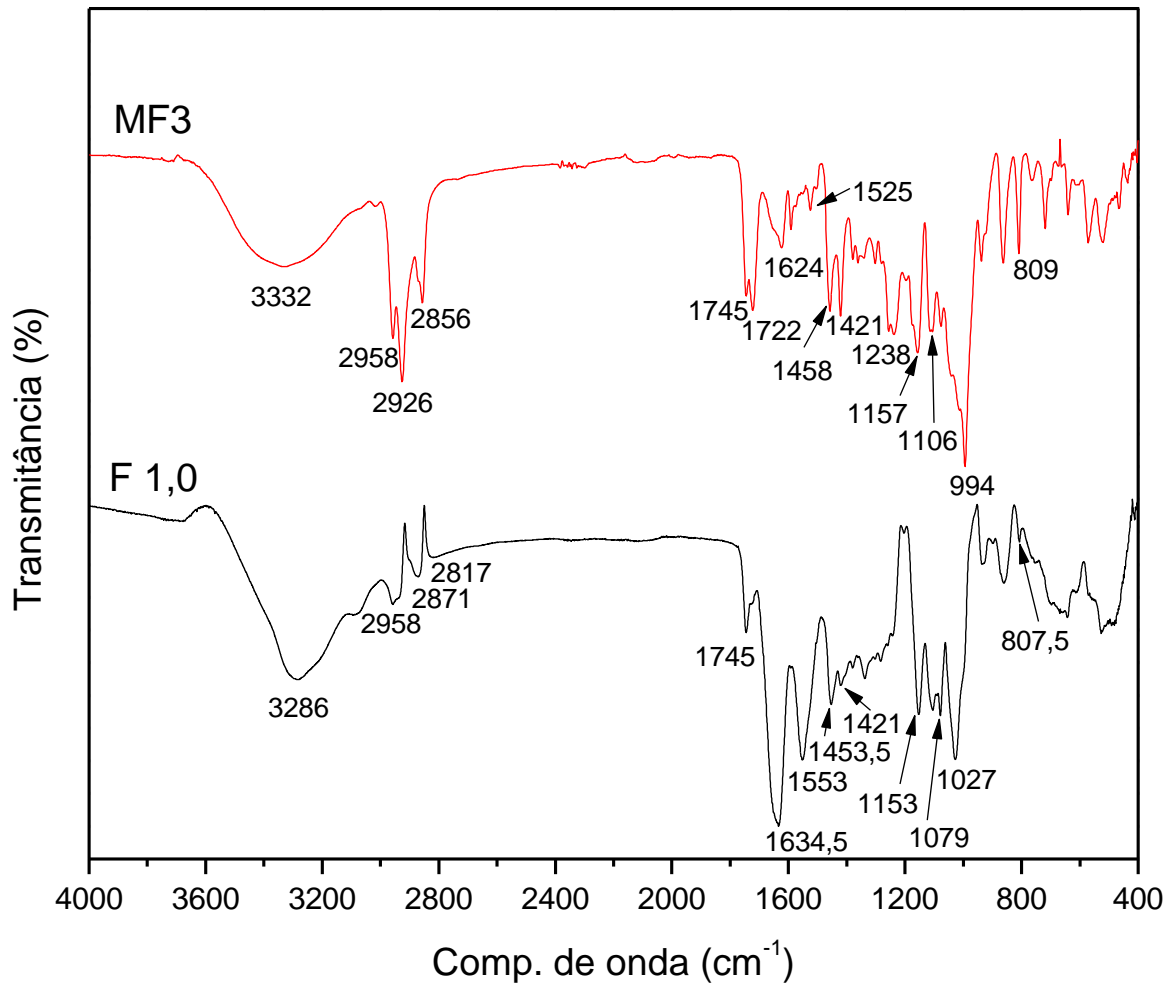
A presença de gelatina, como de toda proteína, é caracterizada pelas bandas de vibração das ligações amida, as vibrações Amida I e Amida II. A amida I corresponde ao estiramento da ligação C=O (carbonila) enquanto a Amida II corresponde à deformação ou flexão da ligação N-H. Como tanto o grupo carbonila como o grupo amino estão envolvidos em ligações de hidrogênio responsáveis pela manutenção de estruturas secundárias, as posições de ambas as regiões da Amida I e Amida II são sensíveis às alterações estruturais das moléculas proteicas. Algumas ligações observadas nos espectros são comuns às gelatinas, como ligações O-H e a C-H (D'AVILA, 2010). No comprimento de onda de aproximadamente  $1635\text{ cm}^{-1}$  encontra-se um pico característico da sua estrutura de tripla-hélice ( $\text{NH}_3$ ) e em  $1540$  e  $1210\text{ cm}^{-1}$ , que são típicas do grupo amida II (MORAES *et al.*, 2008).

Também pode ser observadas as bandas de absorção específica para a amina NH em aproximadamente  $3285\text{ cm}^{-1}$ , além de bandas presentes em  $1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $1532\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  que correspondem a deformação simétrica da ligação N-H e ao estiramento da ligação C=O no carboxilato (SKOOG, 2000). O pico localizado no comprimento de onda de aproximadamente  $1080\text{ cm}^{-1}$  é típico da vibração dos grupos C-O-C, característicos do amido (VALENCIA, 2016).

Já a banda localizada no comprimento de onda de  $2840$  à  $3000\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação C-H em cadeias alifáticas, ambas presentes na constituição dos aminoácidos contidos na estrutura da gelatina. Nessa mesma faixa de comprimento de onda também pode ser encontrado o estiramento simétrico da ligação  $\text{CH}_2$ , também presentes na estrutura da gelatina.

Para fins de comparação com os filmes compostos analisados, fez-se também a análise destes com suas respectivas misturas físicas. O espectro de infravermelho com a mistura física de amido de mandioca, gelatina e glicerol com adição de 1g de carvacrol (MF3) e o filmes composto F1,0 (1 g de carvacrol) está representada na Figura 26.

Figura 26 – Espectroscopia de infravermelho do filme composto com adição de 1,0 grama de carvacrol e sua respectiva mistura física



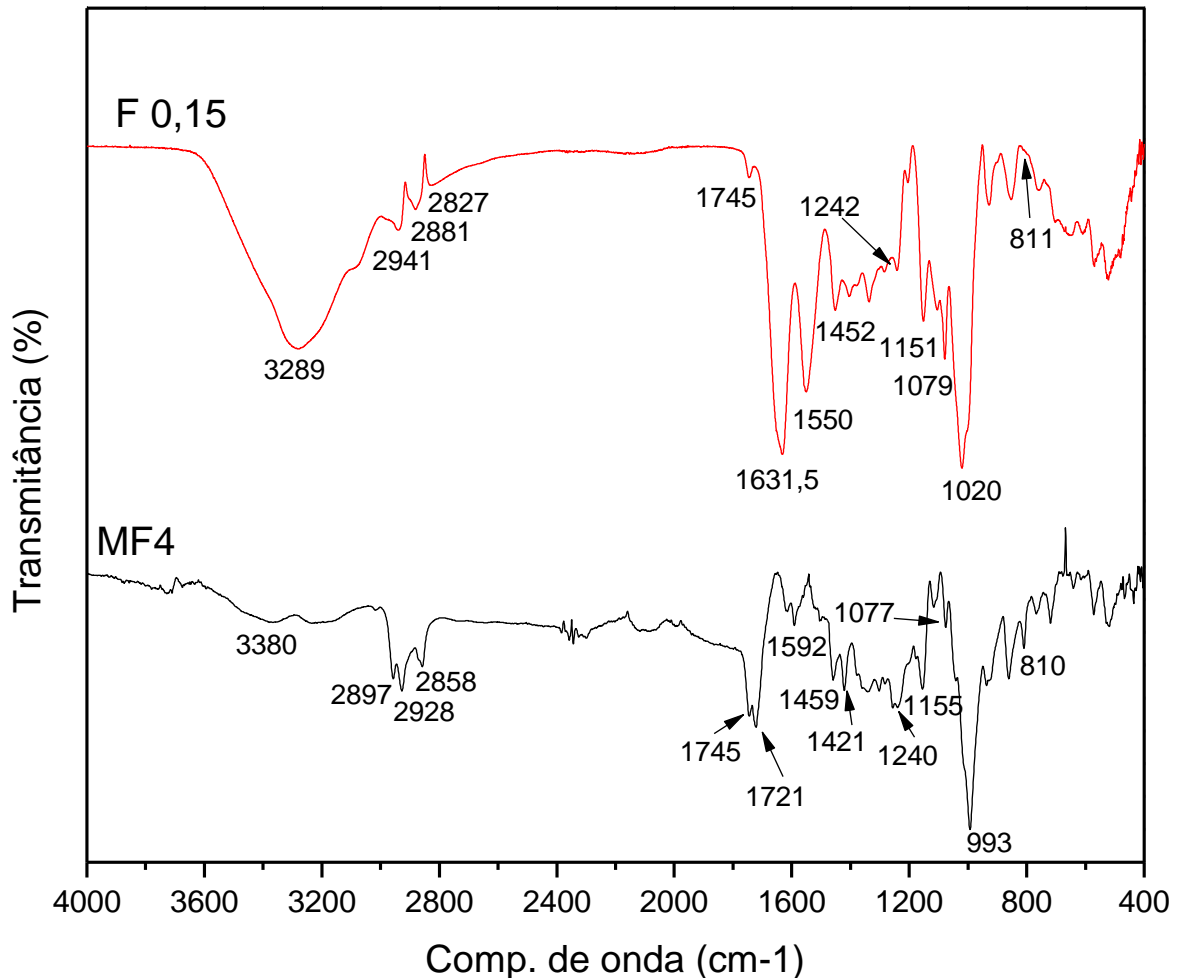
Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA) e MF3 (mistura física do filme composto com 1,0g de carvacrol).

Podemos observar na Figura 26 diferenças na distribuição dos picos do filme composto e sua mistura física. Nos picos referentes as ligações O-H, C-H e C-H<sub>2</sub> houve um deslocamento negativo para o filme composto F1,0 em relação a sua mistura física. Já nos picos referentes as aminas e amidas presentes na estrutura da gelatina, nota-se que também houve deslocamento, significando assim a interação da gelatina no filme com os demais compostos. Pode-se observar também que houve um deslocamento negativo do composto antimicrobiano carvacrol da mistura física para o filme composto. Outro fator a ser observado é a diferença na intensidade dos picos obtidos, na mistura física (MF3) os picos são mais intensos do que os picos obtidos no filme composto F1,0. Isso acontece porque na mistura física não houve interação dos compostos, e por esse motivo estes se apresentam mais próximos dos compostos puros.

Também se observou essas mudanças nos filmes em que 0,15 gramas de carvacrol é adicionado. O espectro de infravermelho com a mistura física de amido de mandioca, gelatina e glicerol com adição de 0,15 g de carvacrol (MF4) e o filme composto F0,15 (0,15 g de carvacrol) está representada na Figura 27.

Figura 27 – Espectroscopia de infravermelho do filme composto com adição de 0,15 gramas de carvacrol e sua respectiva mistura física



Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA) e MF4 (mistura física do filme composto com 0,15g de carvacrol).

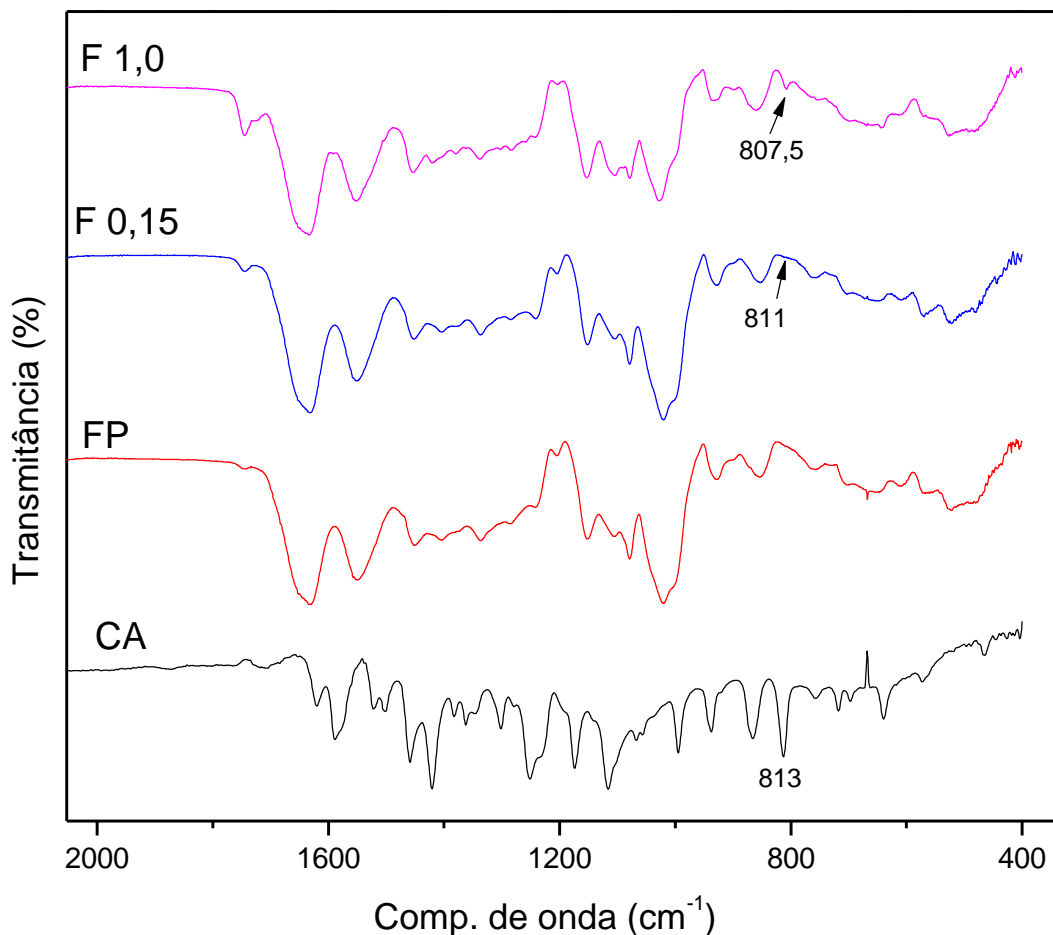
Como no espectro do filme F1,0 e sua mistura física (Figura 26), podemos perceber que no filme F0,15 também há uma mudança na ordenação dos picos quando comparados com sua mistura física. Essa ordenação não seguiu um padrão de deslocamento, ou seja, algumas moléculas tiveram um deslocamento negativo enquanto que outras um deslocamento positivo.

No entanto pode-se concluir que em ambos os filmes (F1,0 e F0,15) houve

algumas mudanças na conformação dos picos entre as misturas físicas apresentadas e os filmes compostos, isso acontece quando duas ou mais substâncias são misturadas, as combinações físicas versus as interações químicas são refletidas por mudanças características nas bandas dos espectros (GUAN *et al.*, 1998; YIN *et al.*, 1999). Nesse caso, ocorreu interações químicas entre os compostos devido a formação de uma blenda polimérica entre o amido de mandioca e a gelatina para obtenção de um filme com propriedades superiores as encontradas em um material formado apenas por um polímero.

A presença do antimicrobiano carvacrol também pode ser localizado no espectro de infravermelho, através do composto principal da sua estrutura, o fenol. A Figura 28 apresenta um aumento da Figura 25 para a melhor observação do composto e afins de comparação adicionou-se o espectro do composto puro.

Figura 28 – Espectroscopia de infravermelho dos filmes compostos e do composto carvacrol puro



Fonte: Autoria Própria (2019).

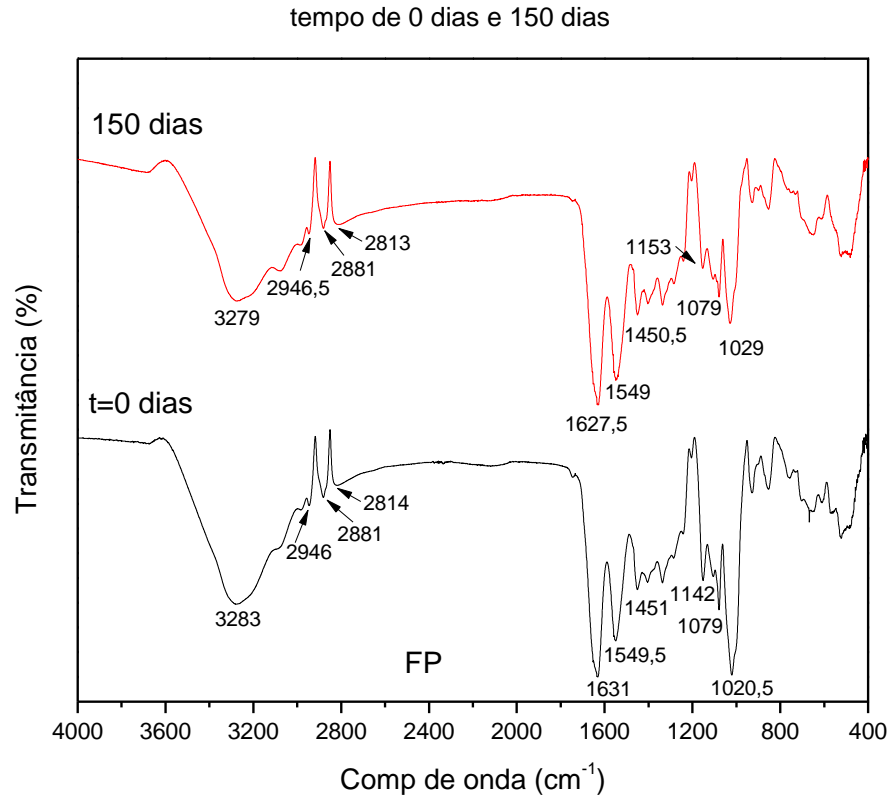
Legenda: FP (Filme padrão/ sem adição de CA), F0,15 (Filme com adição de 0,15 g de CA), F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA) e CA (carvacrol puro).

Comparando os espectros dos filmes verifica-se um deslocamento no

comprimento de onda da banda  $813\text{ cm}^{-1}$  do composto carvacrol puro para os filmes F1,0 e F0,15. Esse comprimento de onda ( $800\text{ cm}^{-1}$  a  $860\text{ cm}^{-1}$ ) é correspondente ao composto benzênico di 1,4 substituído presente na estrutura do carvacrol. Como a transmitância fornece dados quantitativos das ligações, o aumento desta está diretamente relacionado com o aumento da concentração de carvacrol, indicando uma maior quantidade de ligações características desse componente na mistura. Por esse motivo, o filme em que 1,0 grama de carvacrol foi adicionada, teve um maior deslocamento quando comparado com o filme composto em que foi incorporado à matriz biopolimérica 0,15 gramas de carvacrol. Outra observação importante é que o filme que contém uma maior quantidade do composto antimicrobiano, possui também um maior pico de transmitância, enquanto que o filme com menor quantidade quase não se percebe um pico, apenas um leve decaimento.

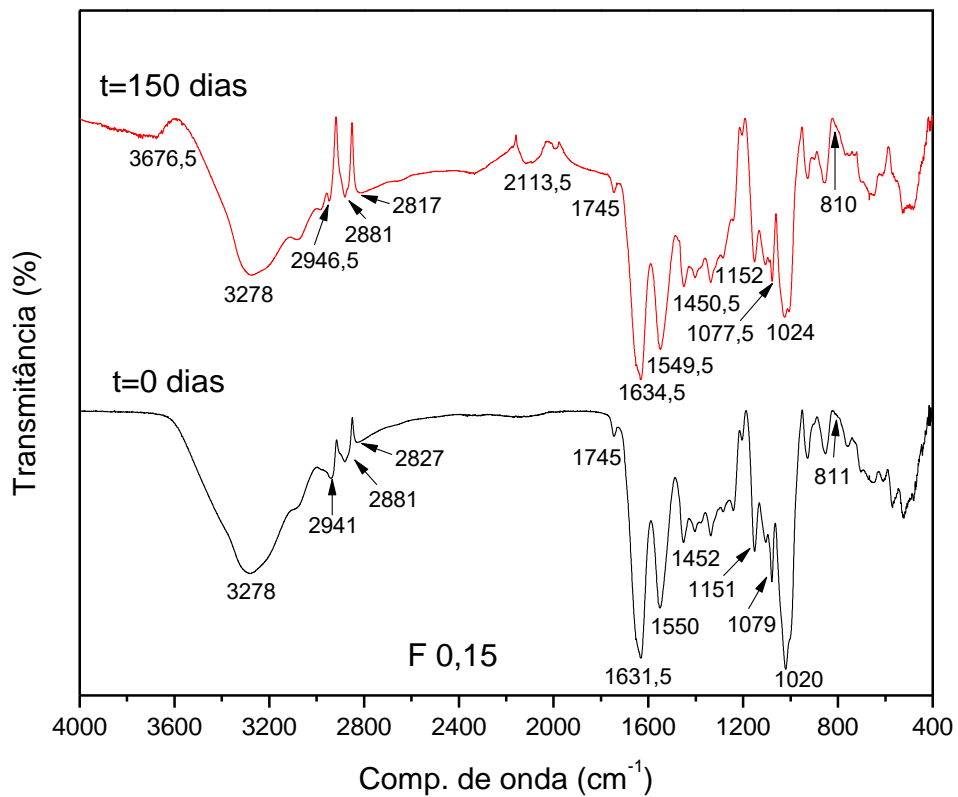
Para a utilização do filme composto produzido como embalagens inteligentes, após comprovação da presença do antimicrobiano na matriz dos filmes compostos, fez-se necessário um estudo da perda de estrutura do mesmo ao longo do tempo. Assim sendo, analisou-se o filme composto em um período de tempo de 150 dias de armazenamento controlado, e foi realizada a espectroscopia de infravermelho no tempo em que o filme foi fabricado e no período de 150 dias de armazenamento. A Figura 29, 30 e 31 representa essa comparação para cada formulação produzida.





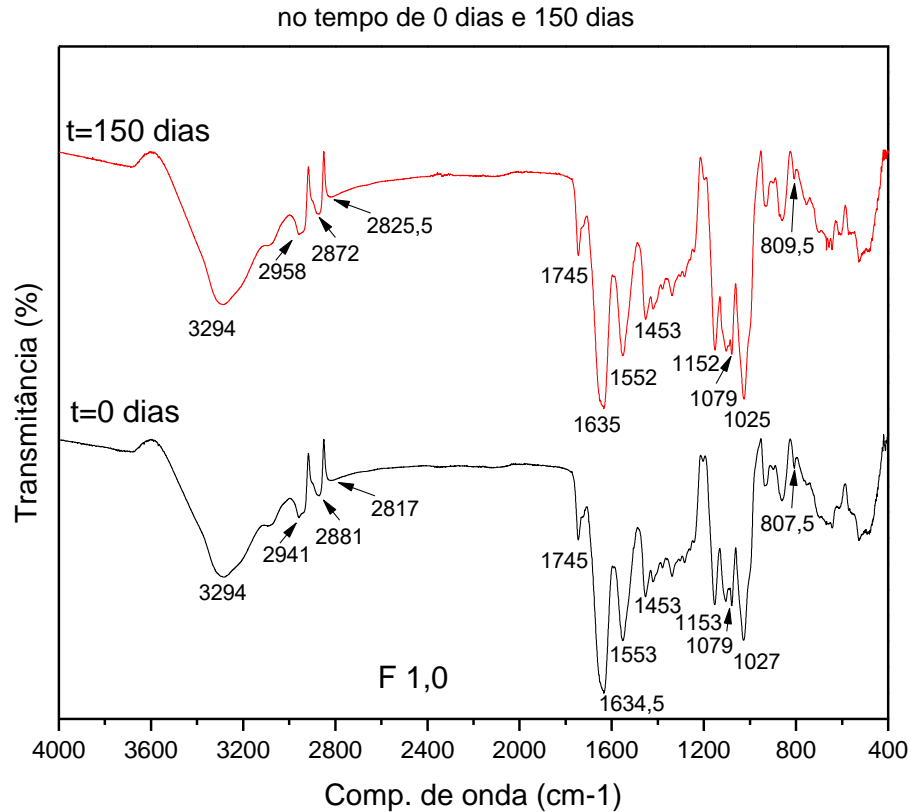
Fonte: Autoria Própria (2019).  
 Legenda: FP (Filme padrão/ sem adição de CA).

Figura 30- Espectroscopia de infravermelho do filme composto com adição de 0,15 gramas de carvacrol no tempo de 0 dias e 150 dias



Fonte: Autoria Própria (2019).

Figura 31- Espectroscopia de infravermelho do filme composto com adição de 1,0 grama de carvacrol



Fonte: Autoria Própria (2019).  
 Legenda: F1,0 (Filme com adição de 1,0 g de CA).

Em ambos os filmes representados com seus respectivos tempos nas Figuras 29, 30 e 31, observa-se que com o passar do tempo as moléculas presentes nos filmes compostos continuaram a interagir/formar ligações umas com as outras e por esse motivo os picos em questão continuaram a sofrer deslocamentos em torno dos valores obtidos, no entanto esse deslocamentos foram pequenos.

Outro fator a ser considerado é a presença do pico que representa o composto do carvacrol no tempo de 150 dias, demonstrando que o filme composto a ser usado como embalagem antimicrobiana ainda apresenta seu composto principal responsável pelo aumento de vida de prateleira do produto a ser embalado.

## 5 CONCLUSÃO

Com o intuito de minimizar os problemas ambientais gerados pelo descarte de materiais plásticos oriundos do petróleo e além disso, obter maior controle nas condições de armazenamento, como também contribuir para a melhoria da qualidade e para o aumento da vida de prateleira do alimento, o presente estudo visou substituição total dos polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis em embalagens comestíveis com adição de composto ativo.

As análises realizadas durante 150 dias de armazenamento para ambos os três filmes estudados (FP, F<sub>0,15</sub> e F<sub>1,0</sub>) tiveram resultados satisfatórios, para a utilização destas como embalagens alimentícias. As propriedades mecânicas dos filmes de amido e gelatina devem ser resistentes à ruptura, para proteger e reforçar a estrutura dos alimentos e, ainda, devem ser flexíveis, para adaptar-se a possíveis deformações sem se romper. Neste quesito, o filme composto em que 0,15 g de carvacrol foi adicionado a matriz biopolimérica (F<sub>0,15</sub>) obteve melhores resultados de propriedades mecânicas, ou seja, elevada resistência a tensão e considerável alongação em ambos os meses analisados.

Os filmes compostos FP, F<sub>0,15</sub> e F<sub>1,0</sub> obtiveram solubilidade de aproximadamente 30 % durante os 150 dias analisados, além de que a quantidade de óleo adicionada não influenciou significativamente nessa propriedade. Este fato também pode ser observado na propriedade de PVA, onde os valores obtidos pelos mesmos não passaram de  $0,44 \times 10^{12}$  (g/m.s.Pa), resultado este obtido para o filme padrão (FP) sem adição de carvacrol, ou seja a presença do óleo em ambos os tempos não foi prejudicial a permeabilidade ao vapor d'água, pelo contrário. Para a umidade relativa os valores obtidos não passaram de 10 %, esse resultado é importante para que a embalagem em questão apresente boas propriedades de barreira.

Outra propriedade a ser analisada com o tempo devido a aceitação do cliente, é a opacidade dos filmes compostos FP, F<sub>0,15</sub> e F<sub>1,0</sub>, estas, porém não sofreram alterações muito grandes com o tempo de armazenagem, sendo de aproximadamente 50 %. No entanto verificou-se que a adição do óleo reduziu o brilho e a transparência das películas, entretanto o filme sem adição do carvacrol, teve valores de no máximo 15 % menores.

Em relação as análises térmicas, pode-se observar a partir do DSC das amostras dos filmes compostos as temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>) e de fusão

(Tf) na qual o estes tem mudança de estado pela aplicação de fluxo de calor e posteriormente compara-las com os valores obtidos para o composto puro e identifica as mudanças ocorridas após o tempo de 150 dias de armazenamento. Para o filme F1,0 observou-se uma transição endotérmica a mais que nos filmes FP e F0,15, podendo esta ser relacionada a degradação do composto antimicrobiano carvacrol, já que a maior quantidade do composto adicionada é justamente nesse filme.

Além disso, a mesma temperatura de degradação para este composto é observada na análise de TGA. Nessa mesma análise foi possível identificar a porcentagem de perda de água de ambos os filmes analisados na temperatura de aproximadamente 100°C e também verificar que não houve efeito do tempo de armazenagem na estrutura dos filmes compostos, já que estes obtiveram os valores similares de degradação de seus compostos no tempo de 0 dias e 150 dias.

Na análise de FTIR pode-se verificar a formação de uma blenda polimérica entre o amido de mandioca e a gelatina que formam a matriz biopolimérica do filme composto. Além disso, confirma-se a presença do composto do carvacrol no tempo de 150 dias por meio do pico atribuído ao composto fenólico, demonstrando que o filme composto a ser usado como embalagem antimicrobiana ainda apresenta seu composto principal responsável pelo aumento de vida de prateleira do produto a ser embalado.

Conclui-se então que os filmes compostos podem ser aplicados como embalagens alimentícias e que mantêm sua estrutura e propriedade antimicrobiana durante o período de tempo de 150 dias.

## REFERÊNCIAS

- ACEVEDO-FANI, A. *et al.* Edible films from essential-oil-loaded nanoemulsions: Physicochemical characterization and antimicrobial properties. **Food Hydrocolloids**, v. 47, p. 168–177, 2015.
- ADAY, M. S.; YENER, U.. Avaliando a adoção pelos consumidores de embalagens ativas e inteligentes. **British Food Journal**, v. 117, n. 1, p. 157-177, 2015.
- AIDER, M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 6, p. 837–842, 2010.
- ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K., **Prog. Polym. Sci.** p. 689. 2008.
- ASTM (2002) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 882 – 02: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. D 882-83, v. 14, p. 1–10, 2002.
- ASTM (2015). *Standard Terminology Relating to Plastics-D 883-12*. Annual book of ASTM, Philadelphia., 2015.
- ASTM (1995). Tensile properties of thin plastic sheeting. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, D 882-83, 1995.
- ASTM (2012). Tensile properties of thin plastic sheeting. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, D 882-12, 2012
- ASTM. **Standart test methods of water vapor transmission of materials**. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, E 96-96M, 2016.
- AZEREDO, G. A. *et al.* Combined application of essential oils from *Origanum vulgare* L. and *Rosmarinus officinalis* L. to inhibit bacteria and autochthonous microflora associated with minimally processed vegetables. **Food Research International**, v. 44, n. 5, p. 1541–1548, 2011.
- BAKKALI, F. *et al.* Biological effects of essential oils – A review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p. 446–475, 2008.
- BEDIN, A. C. **Caracterização de misturas de amidos de feijão e tuberosas (mandioca e batata doce) e sua aplicação na obtenção de biofilmes**. 2014. 148 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.
- BERTAN, L.C. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos à base de polímeros de fontes renováveis e sua aplicação no acondicionamento de pães de forma**. 2008. 188p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas/SP, 2008.

BERTUZZI, M.A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J.C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, Londres, Inglaterra, v. 82, n. 1, p. 17-25, 2007.

BHARGAVA, K. *et al.* Application of an oregano oil nanoemulsion to the control of foodborne bacteria on fresh lettuce. **Food Microbiology**, v. 47, p. 69–73, 2015.

BRANDELERO, R. P. H.; DE ALMEIDA, F. M.; ALFARO, A. Microestrutura e propriedades de filmes de amido-álcool polivinílico-alginato adicionados de óleos essenciais de copaíba e capim limão. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 910–916, 2015.

BONILLA, J.; VARGAS, M.; ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Physical properties of chitosan-basil essential oil edible films as affected by oil content and homogenization conditions. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD – ICEF, 11., 2011, Atenas, **Congress Proceedings**, Atenas: ICEF, 2011. Volume II, p. 857-858.

BRANDALISE, E. B. **Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis de gelatina recuperada de resíduo do couro curtido ao cromo (III) com tratamento enzimático**. 2017. 98 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul-RS, 2017.

BRANDELERO, R.P.H; YAMASHITA, F.; ZANELA, J.; BRANDELERO, E.M.; CAETANO, G. J. Mixture design applied to evaluating the effects of polyvinyl alcohol (PVOH) and alginate on the properties of starch-based films. **Starch/Staerke**, v. 67, p. 191-199, 2014.

CAN BASER, K. Biological and Pharmacological Activities of Carvacrol and Carvacrol Bearing Essential Oils. **Current Pharmaceutical Design**, v. 14, n. 29, p. 3106–3119, 2008.

CARDOSO, P. C. *et al.* Vitamin C and carotenoids in organic and conventional fruits grown in Brazil. **Food Chemistry**, v. 126, n. 2, p. 411–416, 2011.

CEDROLA, A.M., **Utilização de Resíduos da Indústria Avícola para Produção de Filmes Biodegradáveis**. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ Escola de Química - EQ . Rio de Janeiro Dissertação de mestrado. 2009.

CHIVRAC, F.; ANGELLIER-COUSSY, H.; GUILLARD, V.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. How does water diffuse in starch/montmorillonite nano-biocomposite materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 128–135, 2010.

CHEN, C-H.; WANG, F-Y.; MAO, C-F.; LIAO, W-T.; HSIEH, C-D. Studies of chitosan: II. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol)/gelatin ternary blend films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.43, p.37-42, 2008.

COLLA, E.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Effect of composite edible coating from amaranthus cruentus flour and stearic acid on refrigerated strawberry (fragaria ananassa) quality. **Latin American Applied Research**, v. 36, n. 4, p. 249–254, 2006.

CÓRDOBA, A.; CUÉLLAR, N.; GONZÁLEZ, M.; MEDINA, J. The Plasticizing Effect of Alginate on the Thermoplastic Starch/Glycerin Blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 3, p. 409–416, 2008.

CORRADINI, E. *et al.* Amido termoplástico. **Documentos** 30, p. 27, 2007.

CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M-T.; VÁZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v.73, p.55-63, 2008.

DANTAS, S. A. F. *et al.* Post harvest fungal diseases in papaya and orange marketed in the Distribution Centre of Recife. **Fitopatologia Brasileira**, v. 28, n. 81, p. 528–533, 2003.

D'AVILA, Viviane Dalla Lana. **Biofilmes à base de gelatina, aplicados na conservação de frutos de Mirtilo (Vaccinium ashei Reade)**. 2010. 117f. Dissertação (Mestre em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

DAVANÇO, T. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes à base de gelatin, triacetina, ácido esteárico ou ácido capróico e surfactantes**. 2006. 155 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas/SP, 2006.

DE BONA, J.C. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de Blendas de amido com polietileno**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis/SC, 2007.

DING, W.; LIAN, Q.; SAMUEL, R. J.; POLK, M. B. Synthesis and characterization of a novel derivative of chitosan. **Polymer**, v.44, p.547-556, 2003.

ELLIS, R.P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch production and industrial use (Review). **Journal of Science Food and Agriculture**, London, v.77, n. 3, p.289-311, 1998.

FACHINELLO, J. C.; TIBOLA, C. Tendencias E Estratégias De Mercado Para a Fruticultura. **Revista Brasileira de Agrociência/Current Agricultural Science and Technology**, v. 10, n. 2, p. 145–150, 2012.

FAKHOURI, F. M. *et al.* FAKHOURI, 2007 gelatina. v. 27, n. 2, p. 369–375, 2007. FAO; MEYBECK, J. G. C. U. S. R. VAN O. A. Global food losses and food waste – Extent, causes and prevention. In: [s.l: s.n.]. p. 37.

FAO. **Global food losses and food waste – Extent, causes and prevention**. 2011. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/014/mb060e/mb060e00.htm>>. Acesso em:27 set. 2018.

FERREIRA, A. H. **Efeito da adição de surfactantes e do ajuste de pH sobre filmes a base de gelatina, triacetina, ácidos graxos e cera de carnaúba e de cana-de-açúcar.** 2006. 184f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

FORTUNATI, E. *et al.* Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1596–1605, 2012.

FRIEDRICH, J.C.C. **Biofilmes a base de amido, gelatina e extrato de *tetradenia riparia* na conservação de morango.** 2017. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste), Toledo/PR, 2017.

GENNADIOS, A.; MCHUGH, T. H.; WELLER, C. L.; KROCHTA, J. M. Edible coating and films based on proteins, in: **Edible coatings to improve food quality**, Krotcha J. M., Baldwin E. A. and Nisperos-Carriedo M.O., Technomic Publishing Company, Ch 9, p. 201-277, 1994.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J-L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat and lipids: water vapor permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science and Technology*, v.29, p.39-50, 1994.

GUAN, Y. L.; LIU, X. F.; ZHANG, Y. P.; YAO, K. D. Study of phase behavior on chitosan/viscose rayon blend film. **Journal of Applied Polymer Science**, v.67, p.1965- 1972, 1998.

HAN, J. H.; GENNADIOS, A. Edible films and coatings: a review. In: **Innovations in Food Packaging**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2005. p. 239–262.

HATAKEYAMA, H. Thermal analysis of environmentally compatible polymers containing plant components in the main chain. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 50, p. 755- 759, 2002.

JAMSHIDIAN, M. *et al.* Structural, mechanical and barrier properties of active PLA-antioxidant films. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 3, p. 380–389, 2012.

JIMÉNEZ, A., FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Effect of lipid self-association on the microstructure and physical properties of hydroxypropyl-methylcellulose edible films containing fatty acids. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v.82, n.3, p.585-593, 2010.

KOWALCZYK, D.; BARANIAK, B. Effects of plasticizers, pH and heating of film forming solution on the properties of pea protein isolate films. **Journal of Food Engineering**, Amsterdam, v.105, n.2, p.295-305, 2011.

LACETA, *et al.* Ageing of chitosan films: Effect of storage time on structure and optical, barrier and mechanical properties. **European Polymer Journal**. V.66. p. 170-179. Elsevier Ltd. 2015.



LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. **Starch/Staerke**, v. 56, n. 8, p. 348–356, 2004.

LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C. *et al.* Active antioxidant packaging films: Development and effect on lipid stability of brined sardines. **Food Chemistry**, v. 131, n. 4, p. 1376–1384, 2012.

MALI, S. *et al.* Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 157–164, 2005.

MALI, S., GROSSMANN, M.V.E., GARCIA, M.A., MARTINO, M.N., ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of yam starch films, **Carbohydrate Polymers**, vol 50, pp 379-386, 2002.

MALI, SUZANA; GROSSMANN, MARIA VICTÓRIA EIRAS; YAMASHITA, F. Filmes de amido : produção , propriedades e potencial de utilização. **Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MALHERBI, N.M. **Desenvolvimento e caracterização de embalagens Biodegradáveis ativas: estudo da eficácia antioxidante para azeite de oliva extravirgem**. 2018. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), Laranjeiras do Sul/PR, 2018.

MARAN, J. P. *et al.* Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1335–1347, 2013.

MASSILIA, R. M. R.; MELGAR, J. M.; BELLOSO, O. M. Edible alginate-based coating as carrier of antimicrobials to improve shelf-life and safety of fresh-cut melon. **International Journal of Food Microbiology**, Spain, v.121, n.3, p.313-327, 2008.

MASTELIĆ, J. *et al.* Comparative study on the antioxidant and biological activities of carvacrol, thymol, and eugenol derivatives. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 11, p. 3989–3996, 2008.

MATTA JUNIOR, M. D. **Caracterização de biofilmes obtidos a partir do amido de ervilha (*Psium sativum*) associado à goma xantana e glicerol**. 2009. 113f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol-vs Glycerol-Plasticized Whey Protein Edible Films: Integrated Oxygen Permeability and Tensile Property Evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 841–845, 1994.

MEHYAR, G.F; HAN, J.H. Physical and mechanical properties of high-amilose rice and pea starch films as affected by relative humidity and plasticizer. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 69, p. 449-454, 2004.

MEI, L. *et al.* Iron-catalyzed lipid oxidation in emulsion as affected by surfactant, ph

and nacl. **Food Chemistry**. v. 61, p. 307-312. March 1998.

MORAES, I.C. et al. Influência do grau de hidrólise do poli(vinil álcool) nas propriedades físicas à base de blendas de gelatina e poli(vinil álcool) plastificados com 100 glicerol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 738- 745, 2008.

MOREL, M. H. *et al.* Protein insolubilization and thiol oxidation in sulfite-treated wheat gluten films during aging at various temperatures and relative humidities. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 2, p. 186–192, 2000.

MOTHÉ, C. G.; ARAÚJO, C. R. DE; OLIVEIRA, M. A. YOSHIDA, M. I. - **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 67, p.305-312, 2002.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 1, p. 82–87, 2008.

NUNES, L.Y. **Preparação e caracterização de bioblendas poliméricas a partir de gelatina bovina e de tilápia com amido de milho**.2014, 113f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio grande do Norte, 2014.

OLIVEIRA, L.; OLIVEIRA, P. Revisão: Principais agentes antimicrobianos utilizados em embalagens plásticas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 172, 2004.

PALOU, L. *et al.* GRAS, plant- and animal-derived compounds as alternatives to conventional fungicides for the >control of postharvest diseases of fresh horticultural produce. **Postharvest Biology and Technology**, v. 122, n. 2015, p. 41–52, 2016.

PELAYO, C.; EBELER, S. E.; KADER, A. A. Postharvest life and flavor quality of three strawberry cultivars kept at 5°C in air or air+20 kPa CO<sub>2</sub>. **Postharvest Biology and Technology**, v. 27, n. 2, p. 171–183, 2003.

PELLISSARI, F. M. **Produção e caracterização de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano**. 2009. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina/PR, 2009.

PERETTO, G. *et al.* Increasing strawberry shelf-life with carvacrol and methyl cinnamate antimicrobial vapors released from edible films. **Postharvest Biology and Technology**, v. 89, p. 11–18, 2014.

POPPE, J. Gelatin, In: **Thickening and Gelling Agents for Food**. New York: Ed. Alan Imeson, Blackie Academic and Professional, Ch. 7, p 144-168, 1987.

QUINTAVALLA, S.; VICINI, L. Antimicrobial food packaging in meat industry. **Meat Science**, v. 62, n. 3, p. 373–380, 2002.

RAMARAJ, B.; RAJALINGAM, P.; RADHAKRISHMAN, G. Crosslinked latex blends based on gelatin: synthesis, morphology, thermal and mechanical properties. **Journal of Applied Science**, v. 43, p.23-28, 1991.

RAMOS, M. *et al.* Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 3, p. 513–519, 2012.

RANGANATHAIAH, C.; RAMANI, R.; RAMACHANDRA, P. Influence of vinylidene fluoride on the physical ageing of poly(chlorotrifluoroethylene). **European Polymer Journal**, v. 38, n. 11, p. 2285–2294, 2002.

RODRÍGUEZ M., OSÉS J., ZIANI K., MATÉ J. I. [Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films](#). **Food Research International**. v. 39, p.840-846. 2006

ROMIO, A.P. *et al.* Encapsulação do carvacrol em filmes comestíveis de amido de mandioca e gelatina. In: WORKSHOP DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 9.,2017, São Carlos. Anais eletrônicos... São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2017. Disponível em: [http://www.cnpdia.embrapa.br/workshopnano/wp-content/uploads/2017/11/Anais\\_IX\\_1Workshop\\_de\\_Nanotecnologia.pdf](http://www.cnpdia.embrapa.br/workshopnano/wp-content/uploads/2017/11/Anais_IX_1Workshop_de_Nanotecnologia.pdf).

SARANTOPOULOS, C. I.G.L.; FERNANDES, T. Embalagens ativas: uma nova geração de embalagens para frutas e hortaliças. **Informativo CETEA**, v. 13, n. 3, jul/ago/set 2001.

SERRANO, P. DE O.; FRANCO, C. M. L. Modificação Hidrotérmica. **Brazilian Journal of Food Technology**, 2005.

SILVA, E. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão**. 2011. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SILVA, P. **Qualidade de morangos cultivados e armazenados em temperatura ambiente**. 2007. 71 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Lavras (UFLA), MG, 2007.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J., **Analytical Chemistry**. An Introduction, 7.ed. Fort worth: Harcourt College Publishers, 2000.

SOARES, A. G. Desperdício de Alimentos no Brasil – um desafio político e social a ser vencido. **Embrapa**, 2008. Disponível em <http://atividaderural.com.br/artigos/508fc56454d19.pdf> Acesso em: 26 set. 2018.> Acesso em: 26 set. 2018.

SOBRAL, P.J.A.. **Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais**. *Pesq. Agropec. Bras.*, v.35, n.6, p.1251-1259, 2000a.

SOBRAL, P.J.A. **Proteínas de origem animal na tecnologia de biofilmes**. 2000. 158p. Tese (Livre-Docência)-Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2000b.

SOBRAL, P. J. A.; HABITANTE, A. M. Q. B. Phase transitions of pigskin gelatin. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 377-382, 2001.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**, volume 1. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001.

SOUSA, J.P. **Aplicação dos fitoconstituintes carvacrol e 1,8-cineol como sanitizantes naturais em hortaliças folhosas minimamente processadas**. 2012. 121 f. Dissertação (Mestrado em Nutrição) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

SUPPAKUL, P. *et al.* Antimicrobial properties of basil and its possible application in food packaging. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 11, p. 3197–3207, 2003.

TANG, X.; ALAVI, S.; HERALD, T. J. Effects of plasticizers on the structure and properties of starch – clay nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 552–558, São José do Rio Preto 2008.

TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 7–16, 2011.

TASTAN, Ö. *et al.* Understanding the effect of formulation on functionality of modified chitosan films containing carvacrol nanoemulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 756–771, 2016.

TEIXEIRA, E. M. Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos. **Instituto de Química de São Carlos**. Universidade de São Carlos. São Carlos. 2007.

UNNIKRISHNAN, V.; NATH, B.S. Hazardous chemicals in foods. **Indian Journal of Dairy and Bioscience**, v. 11, n. 1, p. 155-158, 2002.

VALENCIA, G.A., LOURENÇO, R.V., BITTANTE, A.M.Q.B., SOBRAL, P.J.A., 2016. **Physical and morphological properties of nanocomposite films based on gelatin and Laponite**. *Appl. Clay Sci.* 124-125, 260-266.

VALENCIA, G. A. **Propriedades físicas de filmes à base de biopolímeros reforçados com laponite**. 2017. 125p. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia de Alimentos) - Universidade de São Paulo (USP), São Paulo/SP, 2017.

VALERO, M.; SALMERO, M. C. Antibacterial activity of 11 essential oils against *Bacillus cereus* in tyndallized carrot broth. **International Journal of Food Microbiology**, v. 85, p. 73–81, 2003.

- VICENTINI, N.M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. 2003. 198 p. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Botucatu/SP, 2003.
- VIÉGAS, L. P. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de amido com quitosana para aplicação em embalagens de alimentos**. 2016. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, campos dos goytacazes – RJ, 2016.
- WHO, 2017. Disponível em: <http://apps.who.int/medicinedocs/en/d/Js2200e/28.html> 2012. Acesso em: 10 setembro. 2018.
- YIN, Y. J.; YAO, K. D.; CHENG G. X.; MA, J. B. Properties of polyelectrolyte complex films of chitosan and gelatin. **Polymer International**, v.48, p.429-433, 1999.
- YU L, DEAN K, L. L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Prog. Polym. Sci.*, v. 31, p. 576–602, 2006.
- ZHANG, Q-X.; YU, Z-Z.; XIE, X-L.; NAITO, K. KAGAWA, Y. Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. **Polymer**, v.48, p.7193-7200, 2007.